



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butyłu

Author: Maria Siołek

Citation style: Siołek Maria. (2015). Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butyłu. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Maria Siołek

***Badania NMR mikrostruktury
kopolimerów akrylanów butylu
z metakrylanami metylu i tert-butylu***

Promotor: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, prof. UŚ

Katowice 2015

*Pracę doktorską wykonano we współpracy z firmą
Synthos S.A. w Oświęcimiu*

*Przez cały okres trwania studiów doktoranckich autorka
pracy była uczestnikiem programu stażowego
Generacja Synthos*

W trakcie prowadzenia badań do pracy doktorskiej,
w ramach programu Erasmus Plus,
autorka odbyła 6-miesięczny staż
w laboratorium LERMAB,
na Uniwersytecie Lotaryńskim,
w Nancy we Francji

1.10. 2014 – 31.03.2015

(program UE na rzecz kształcenia, szkolenia, młodzieży i sportu na lata 2014–2020)



Pragnę złożyć podziękowania promotorowi mojej pracy – Panu dr hab. inż. Markowi Matlengiewiczowi, prof. UŚ za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej. Cierpliwość i zaangażowanie Pana Profesora stworzyły znakomite warunki, w których mogłam rozwijać się naukowo.

Chciałabym także podziękować za współpracę firmie Synthos S.A., w szczególności dziękuję dyrektorowi dr inż. Radosławowi Rogoży za możliwość rozwoju i cenne wskazówki. Dziękuję również mgr inż. Annie Wróbel i pracownikom działu dyspersji za rady i fachową pomoc oraz dr Izabelii Baraniec-Mazurek za wykonanie pomiarów DSC i GPC.

Składam również podziękowania dr Sławomirowi Maślance za przekazaną wiedzę, pomoc udzieloną na początku mojej pracy, szczególnie w zakresie technik eksperymentalnych.

Dziękuję również przyjaciołom za nieustanne wsparcie oraz motywację. W szczególności dziękuję mojej Mamie za pomoc w wyborze drogi zawodowej oraz nigdy niegasnącą wiarę we mnie.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	8 -
I. Część literaturowa	9 -
1. Polimery akrylowe - właściwości i zastosowanie	9 -
2. Mikrostruktura łańcucha polimerów akrylowych	14 -
3. Określanie mikrostruktury polimerów akrylowych przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)	19 -
4. Statystyka łańcucha polimerów akrylowych.....	26 -
4.1. Rozkład sekwencji w homopolimerach	26 -
4.2. Rozkład sekwencji w kopolimerach	31 -
5. Typy reakcji polimeryzacji a konfiguracja łańcucha polimerów akrylowych	32 -
5.1. Polimeryzacja rodnikowa.....	32 -
5.2. Polimeryzacja emulsyjna	35 -
5.3. Polimeryzacja anionowa	43 -
6. Przegląd literaturowy badań NMR polimerów metakrylowo-akrylowych.....	45 -
II. Cel i zakres pracy	55 -
III. Badania własne.....	56 -
1. Homopolimery metakrylowe	57 -
1.1 Analiza sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne w syndiotaktycznych łańcuchach PMMA i <i>PtBuMA</i>	58 -
1.2. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnału karbonylowego <i>PtBuMA</i>	63 -
2. Homopolimery akrylowe	73 -
2.1 Analiza sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne w syndiotaktycznych łańcuchach <i>PiBuA</i> i <i>PsBuA</i>	73 -
2.2. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnałów karbonylowych <i>PiBuA</i> i <i>PsBuA</i>	77 -
2.3. Obszar β -CH ₂ homopolimerów akrylanów butylu	91 -
2.4. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnałów metylenowych poliakrylanów butylu	93 -
3. Masa molowa i temperatura zeszklenia badanych homopolimerów.....	105 -

4. Kopolimery metakrylowo-akrylowe	- 106 -
4.1. Wyznaczenie współczynników reaktywności badanych komonomerów	- 107 -
4.2. Wyznaczenie rzeczywistego składu kopolimerów metakrylowo-akrylowych.....	- 112 -
4.2.1 Wyznaczenie składu kopolimerów PMMA/iBuA i PMMA/sBuA	- 112 -
4.2.2. Wyznaczenie składu kopolimerów PtBuMA/iBuA i PtBuMA/nBuA	- 115 -
4.3. Analiza mikrostrukturalna kopolimerów	- 119 -
4.3.1. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem izobutyłu, PMMA/iBuA	- 119 -
4.3.2. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem <i>sec</i> -butyłu, PMMA/sBuA	- 126 -
4.3.3. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu <i>tert</i> -butyłu z akrylanem izobutyłu, PtBuMA/iBuA	- 131 -
4.3.4. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu <i>tert</i> -butyłu z akrylanem <i>n</i> -butyłu, PtBuMA/nBuA.....	- 136 -
5. Wzrost udziału struktur syndiotaktycznych w łańcuchach badanych homopolimerów.....	- 141 -
IV. Podsumowanie.....	- 145 -
V. Wnioski	- 150 -
VI. Część eksperymentalna	- 152 -
1. Synteza homopolimerów:	- 152 -
1.1. Polimeryzacja wolnorodnikowa w roztworze.....	- 152 -
1.2. Polimeryzacja emulsyjna	- 152 -
1.3. Polimeryzacja anionowa	- 152 -
2. Synteza kopolimerów.....	- 153 -
2.1. Wyznaczanie współczynników reaktywności metodą Jaacksa.....	- 153 -
2.2. Kopolimeryzacja wolnorodnikowa w roztworze	- 153 -
3. Badania zmian syndiotaktyczności łańcucha homopolimerów	- 154 -
3.1. Polimeryzacja emulsyjna	- 154 -
4. Rejestracja widm ^1H i ^{13}C NMR polimerów.....	- 154 -
5. Symulacja widm NMR.....	- 155 -
6. Oznaczanie masy molowej polimerów	- 155 -
7. Oznaczanie temperatury zeszklenia polimerów	- 155 -

VII. Aneks.....	- 156 -
VIII. Dorobek naukowy.....	- 200 -
IX. Literatura	- 204 -

Wprowadzenie

Polimery akrylowe, ze względu na szerokie spektrum właściwości, doskonałą trwałość, przezroczystość, wytrzymałość, stabilność UV, łatwość barwienia oraz trwałość koloru są stosowane do wytwarzania różnorodnych produktów użytkowych. Znalazły zastosowanie w optyce i medycynie oraz w wielu gałęziach przemysłu, głównie w produkcji farb i klejów, ale też np. w przemyśle tekstylnym. Mogą być stosowane w różnorodnej postaci począwszy od bardzo miękkich materiałów adhezyjnych takich jak kleje, przez sypkie proszki, aż po sztywne, twarde płyty i wyroby użytkowe. Makroskopowe właściwości gotowych materiałów polimerowych silnie zależą od subtelnych szczegółów budowy łańcucha polimerowego, czyli jego mikrostruktury. Za różnice w strukturze łańcucha polimerów akrylowych odpowiedzialna jest asymetryczna budowa jednostki monomerycznej oraz fakt, że w trakcie polimeryzacji monomerów akrylowych w łańcuchu głównym powstaje węgiel asymetryczny a względna konfiguracja kolejnych centrów asymetrycznych ma znaczący wpływ na właściwości makroskopowe polimeru. Jeśli będziemy w stanie otrzymywać długie regularne sekwencje centrów asymetrycznych w łańcuchu, to w znaczący sposób będziemy mogli zmieniać właściwości mechaniczne otrzymywanego polimeru. Ta stereoregularność, znana również jako taktyczność, wprowadza duże różnice w makroskopowych właściwościach wyjściowych materiałów polimerowych. Metodą analizy, która ma kluczowe znaczenie w badaniach struktury i właściwości związków wielkocząsteczkowych jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Oprócz typowych możliwości analitycznych, jak ustalenie struktury czy określenie składu, spektroskopia NMR jest jak do tej pory jedynym narzędziem, które umożliwia dokładne obserwacje zróżnicowania mikrostrukturalnego łańcuchów polimerowych.

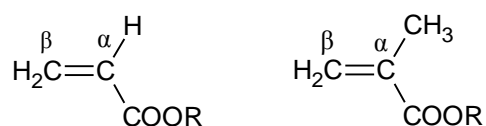
W ramach prowadzonej pracy doktorskiej wybrano do badań kopolimery metakrylowo-akrylowe, ponieważ są to układy o coraz większym zastosowaniu - od przemysłu farmaceutycznego (np. w produkcji leków o przedłużonym uwalnianiu), przez przemysł samochodowy aż po materiały stosowane w budownictwie czyli farby, kleje oraz lakiery. W przypadku (ko)polimerów akrylowych obserwuje się bardzo silny wpływ mikrostruktury na właściwości makroskopowe. Układy te mogą być pod tym kątem bardzo dokładnie analizowane gdyż większość sygnałów w ich widmach NMR jest czuła na efekty mikrostrukturalne.

I. Część literaturowa

1. Polimery akrylowe - właściwości i zastosowanie

Polimery akrylowe wywodzą się z poli(kwasu akrylowego), ale to poli(metakrylan metylu), PMMA, jest najpopularniejszym i mającym największe znaczenie techniczne polimerem w tej grupie materiałów. PMMA to transparentny, termoplastyczny polimer, powszechnie znany jako „szkło akrylowe”, wprowadzony na rynek w latach 30-tych ubiegłego wieku przez firmę Röhm and Haas pod nazwą handlową „plexiglas”. Tworzywo to ze względu na dobre właściwości takie jak: duża przezroczystość, odporność mechaniczna, mała masa i łatwość w formowaniu znalazło szybko szerokie zastosowanie jako przezroczyste osłony i substytuty szkła, a w czasie II wojny światowej jako dużo bezpieczniejsze niż szklane kokpity samolotów wojskowych. PMMA jest mimo wszystko stosunkowo kruchym materiałem i w celu poprawy jego uduchowienia metakrylan metylu poddaje się kopolimeryzacji np. z monomerami akrylowymi, które same dają elastomery o niskiej temperaturze zeszklenia¹. Kopolimery otrzymane z monomerów akrylowych i metakrylowych stanowią bardzo interesującą grupę syntetycznych polimerów, ponieważ poprzez wybór spośród zaledwie kilku komonomerów można otrzymać dużą grupę wyjściowych materiałów o szerokim spektrum właściwości, począwszy od miękkich materiałów adhezyjnych takich jak kleje, przez sypkie proszki aż po sztywne płyty.

Estry kwasu akrylowego i metakrylowego posiadają zbliżoną budowę chemiczną:



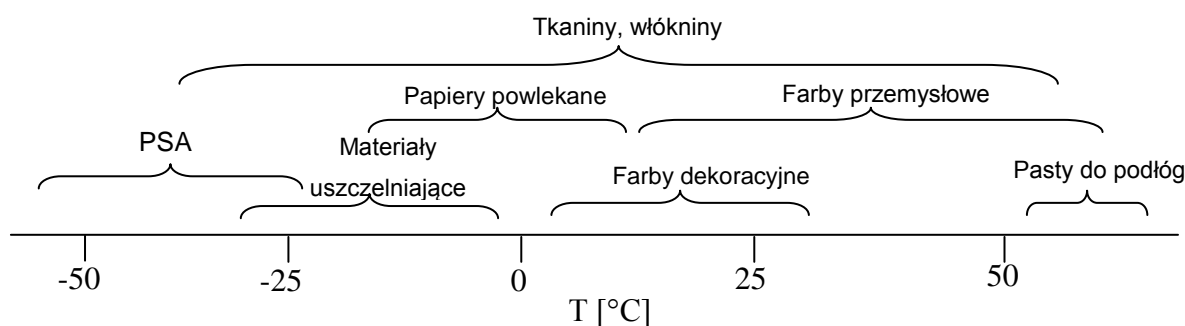
W monomerach akrylowych o ogólnej strukturze winylowej, wyróżniamy tzw. węgiel α , do którego przyłączony jest podstawnik oraz węgiel β będący węglem metylenowym, CH_2 . Monomery metakrylowe, w odróżnieniu od monomerów akrylowych, zawierają w swojej strukturze grupę metylową CH_3 przy węglu α . Obecność grupy $\alpha\text{-CH}_3$ w polimerach metakrylowych wpływa na ich stabilność, twardość oraz sztywność. Ponadto ogranicza rotację makrocząsteczki, co skutkuje wyższymi wartościami T_g w stosunku do poliakrylanów posiadających taką samą grupę estrową w łańcuchu bocznym. To usztywnienie cząsteczki wpływa na większą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku

do estrów kwasu akrylowego². Dla przykładu poli(akrylan metylu) w temperaturze pokojowej ma właściwości gumy, natomiast poli(metakrylan metylu) jest mocnym, twardym i przezroczystym tworzywem. Ponadto, zarówno dla akrylanów jak i metakrylanów właściwości wyjściowego polimeru (temperatura zeszklenia, masa molowa oraz taktyczność) w głównej mierze zdeterminowane są przez budowę podstawnika R w łańcuchu bocznym. Poli(kwas akrylowy) w temperaturze pokojowej jest kruchym i higroskopijnym materiałem, natomiast poli(akrylan metylu) jest w tej temperaturze wytrzymałym, gumowym, pyłosuchym materiałem. Następny w szeregu, poli(akrylan etylu), jest już bardziej miękki, elastyczny i rozciągliwy. Miękkość polimerów rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha grupy bocznej, aż do poli(akrylanu *n*-nonylu), polimer ten jest już kruchym materiałem o zdecydowanie sztywniejszej strukturze. W przypadku metakrylanów obserwujemy podobną zależność, poli(metakrylan butylu) jest znacznie miększym polimerem niż poli(metakrylan metylu), ta tendencja utrzymuje się aż do 12 węgli w łańcuchu bocznym, potem ulega odwróceniu i w konsekwencji poli(metakrylan okta-decyłu) ma postać twardego tworzywa.

Estry kwasu metakrylowego doskonale nadają się jako materiały zastępujące szkło, oprawy oświetleniowe i dekoracyjne ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, takie jak przejrzystość, lekkość, stabilność wymiarową, plastyczność oraz wysoką odporność na czynniki atmosferyczne^{3,4}. Konkretnym przykładem zastosowania materiałów metakrylowych są okna samolotów, pojazdów policyjnych, łodzi podwodnych oraz statków⁵. Ze względu na łatwość barwienia żywice metakrylowe znalazły zastosowanie również jako dekoracyjne okna i filtry przeciwsłoneczne⁶. Polimery te również stosuje się powszechnie w produkcji urządzeń oświetleniowych, sanitarnych, znaków transportowych i paneli. Poza przemysłem szklarskim metakrylany są stosowane w medycynie, głównie w dentystyce jako materiał do otrzymywania protez i wypełnień stomatologicznych, szczególne znaczenie w tej gałęzi przemysłu odgrywa PMMA. Natomiast poli(metakrylan 2-hydroksyetylu) znalazł zastosowanie w soczewkach kontaktowych⁷. Ze względu na doskonałą przejrzystość optyczną polimetakrylany wykorzystuje się w produkcji światłowodów⁸ i jako fotorezysty, czyli światłoczułe emulsje stosowane w fotolitografii⁹. Są też stosowane jako dodatki do olejów w silnikach spalinowych w celu poprawy ich wydajności¹⁰.

Natomiast estry kwasu akrylowego i ich kopolimery stosuje się powszechnie w produkcji farb, ze względu na doskonałą trwałość, wytrzymałość, przejrzystość optyczną, stabilność UV oraz trwałość koloru. Dzięki tym właściwościom polimery akrylowe są stosowane

we wszystkich rodzajach farb: wewnętrznych i zewnętrznych, matowych, półpołyskowych i wysokopołyskowych, jak również w podkładach i farbach nawierzchniowych. Kompozycje akrylowe można znaleźć w wielu obszarach aplikacji, ale stosuje się je głównie w farbach zewnętrznych ze względu na ich doskonałą wytrzymałość. Emulsje akrylowe są stosowane w emaliach dekoracyjno-ochronnych do drewna, metalu i tworzyw sztucznych. Hydrofobowo modyfikowane polimery akrylowe znajdują szerokie zastosowanie jako środki zagęszczające w przemyśle farb ¹¹. Polimery akrylowe stosowane są również w przemyśle tekstylnym dzięki swojej trwałości, miękkości w dotyku, odporności na odbarwienia i na czynniki środowiskowe takie jak promieniowanie UV, ozon, ciepło, wodę, czyszczenie na sucho i starzenie się. Włókna akrylowe są stosowane w produkcji mat poliestrowych, szklanych i jedwabnych, ponieważ umożliwiają uzyskanie strukturalnej spójności materiału ¹². Znajdują również zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym w produkcji tapicerek samochodowych, ze względu na poprawę właściwości użytkowych. Ponadto emulsje akrylowe są szeroko wykorzystywane w produkcji klejów. Na uwagę zasługują kleje samoprzylepne, czyli taśmy, naklejki i etykiety, których temperatura zeszklenia mieści się w zakresie poniżej 20 °C (wartość typowa dla akrylanów) w związku z czym produkty te wytwarzane są głównie z monomerów akrylowych. Na rysunku 1 przedstawiono podział zastosowania polimerów akrylowych w końcowych produktach na podstawie wartości temperatur zeszklenia.



Rysunek 1 Podział polimerowych lateksów akrylowych ze względu na ich wartości temperatur zeszklenia i zastosowanie w końcowych produktach.

Ze względu na korzystny stosunek ceny do jakości kopolimery akrylowe stosowane są również jako mieszanki pigmentowo-klejowe w produkcji papierów powlekanych. W przeciwieństwie do kopolimerów styrenowo-butadienowych, kopolimery akrylowe

cechuje większa przeźroczystość, jasność barwy oraz zdecydowanie lepsza przyczepność do podłoża.

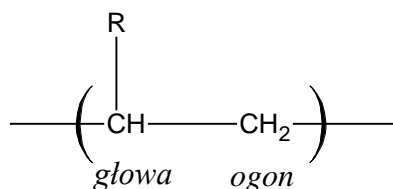
Powyżej przedstawiono główne przemysłowe zastosowania (ko)polimerów metakrylowo-akrylowych. Natomiast na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się wykorzystanie tych polimerów w różnorodnych nowoczesnych technologiach. Ciekawym przykładem ich zastosowania jest synteza porowatych polimerów na matrycy emulsyjnej typu woda w oleju o wysokiej zawartości fazy wewnętrznej (PolyHIPEs). Polimery te stosowane są jako materiały o niskiej stałej dielektrycznej w mikroelektronice, jako „szkielet” w inżynierii tkankowej i hodowli komórek 3D, jako nośniki katalizatorów i reagentów w syntezie chemicznej, również jako membrany w procesach separacji oraz jako matryce w syntezie nieorganicznych materiałów¹³. Kolejnym niewątpliwie interesującym zastosowaniem są materiały z pamięcią kształtu. Lendlein i współpr.¹⁴ otrzymali sieć polimerową w wyniku usieciowania pod wpływem promieniowania UV łańcuchów dimetakrylanu poli(ε-kaprolaktonu) komonomerem akrylowym. Ponadto, poli(metakrylan metylu) ze względu na komercyjną dostępność, nietoksyczność, przeźroczystość, doskonałe właściwości termoplastyczne oraz łatwość w przetwarzaniu jest znaczącym i cenionym materiałem w technologiach magazynowania energii, w których wykorzystuje się materiały zmiennofazowe (PCM – Phase Change Material). Ze względu na niską przewodność cieplną materiały te poddawane są procesowi enkapsulacji głównie w PMMA, gdzie PCM stanowią rdzeń a PMMA twardą otoczkę¹⁵. Proces enkapsulacji wykorzystuje się również w otrzymywaniu nowoczesnych dyspersji polimerowych w produkcji farb, lakierów i klejów. Dyspersje core-shell do produkcji farb i innych powłok składają się z twardej otoczki (shell), którą stanowi twardy polimer o wysokiej temperaturze zeszklenia np. polistyren lub poli(metakrylan metylu), natomiast rdzeń (core) zbudowany jest z miękkiego polimeru np. poli(akrylanu *n*-butylu). Takie dyspersje cechują się tym, że są elastyczne i równocześnie bardzo twarde, posiadają dużą odporność na sklekanie, brudzenie oraz bardzo dobrą przyczepność do tworzyw sztucznych. Ten rodzaj dyspersji, ze względu na praktycznie znikomą zawartość lotnych związków organicznych (VOC) jest szczególnie cennym spoiwem i ma duże znaczenie głównie w produkcji lakierów. W ostatnich 40 latach w rozwoju przemysłu farb i powłok bardzo istotny jest aspekt ekologiczny. Do roku 1970 większość dyspersji polimerowych otrzymywano na drodze polimeryzacji rozpuszczalnikowych, ta tendencja została przełamana poprzez regulacje prawne dotyczące kontroli zanieczyszczenia powietrza, które miały na celu ograniczenie użycia rozpuszczalników i tym samym zmniejszenie

emisji lotnych związków organicznych. Gdy nałożyły się na to rosnące ceny za energię i rozpuszczalniki, łatwo zrozumieć fakt, że na większą skalę rozpoczęto produkowanie lateksów na drodze polimeryzacji emulsyjnej, w której jako medium reakcji stosuje się wodę. W efekcie obecna produkcja powłok wodorozcieńczalnych przewyższa produkcję powłok rozpuszczalnikowych. Przewiduje się, że w następnych pięciu latach przepisy dotyczące zanieczyszczenia powietrza będą coraz bardziej rygorystyczne i tym samym będą stanowiły siłę napędową rozwoju nowoczesnych i proekologicznych technologii produkcji farb i powłok.

Dlatego też, w aspekcie różnorodności możliwych zastosowań tak ważne jest przewidywanie właściwości fizykochemicznych polimerów akrylowych. O właściwościach tych decyduje wiele czynników, jednak do najważniejszych należy budowa chemiczna meru, masa molowa makrocząsteczek oraz mikrostruktura¹⁶. W trakcie polimeryzacji monomerów akrylowych i metakrylowych w łańcuchu głównym powstaje węgiel asymetryczny i względna konfiguracja kolejnych centrów asymetrycznych ma znaczący wpływ na właściwości makroskopowe polimeru. Jeśli będziemy w stanie otrzymać długie regularne sekwencje centrów asymetrycznych w łańcuchu, to w znaczący sposób będziemy mogli wpływać na właściwości mechaniczne polimeru. Dlatego, też możliwość precyzyjnego scharakteryzowania budowy łańcucha polimerowego, oferowana przez spektroskopię NMR, staje się kluczowym elementem badania relacji między mikrostrukturą a makroskopowymi właściwościami polimerów akrylowych.

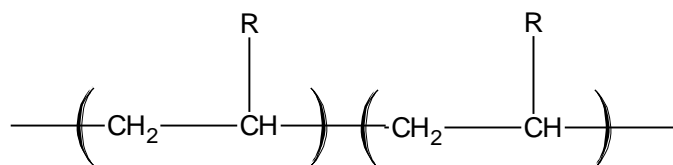
2. Mikrostruktura łańcucha polimerów akrylowych

Dla polimerów akrylowych, posiadających budowę typu winylowego, najważniejszymi i najczęściej badanymi elementami mikrostruktury są regioregularność oraz taktyczność. Pod pojęciem regioregularności rozumiemy ułożenie jednostki monomerycznej względem poprzedzającego i następującego fragmentu łańcucha, zwane też izomerią pozycyjną lub izomerią „głowa-ogon”. Za różnice w regioregularności łańcucha polimerowego odpowiedzialna jest asymetryczna budowa monomeru. W polimeryzacji monomerów winylowych, $R-CH=CH_2$, (gdzie R to dowolny podstawnik), ze względu na ich asymetryczną budowę na etapie propagacji istnieje kilka możliwości wzajemnego ułożenia jednostek powtarzalnych w łańcuchu. Jeżeli w takiej jednostce monomerycznej wyodrębnimy jej początek (głowę) i koniec (ogon): ¹⁷

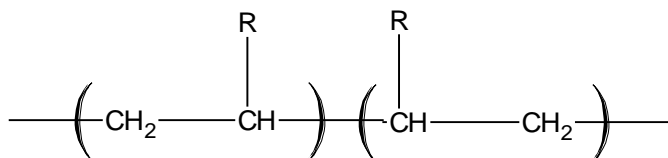


to możemy wyróżnić trzy typy połączeń:

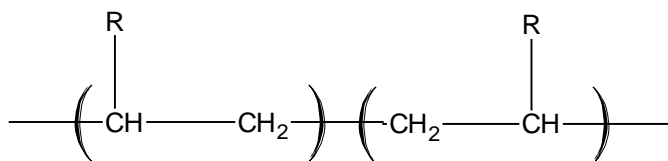
✓ głowa-ogon



✓ głowa-głowa

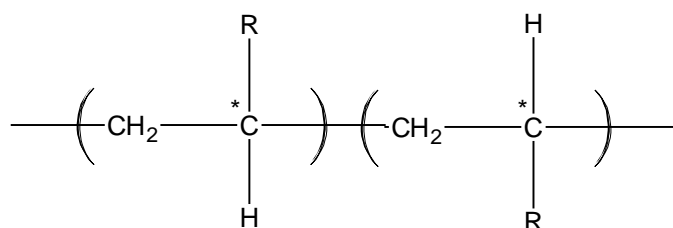


✓ ogon-ogon

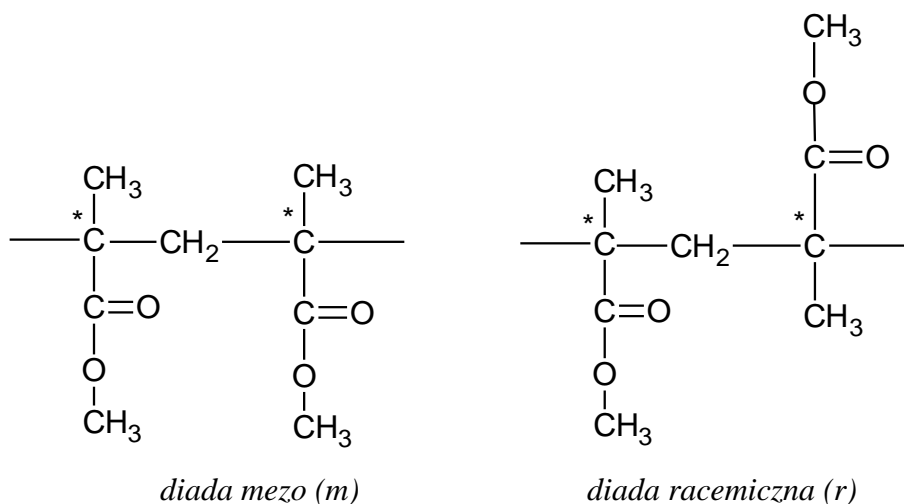


W praktyce w trakcie reakcji polimeryzacji monomerów winylowych najbardziej faworyzowane jest połączenie „głowa-ogon” ¹⁸.

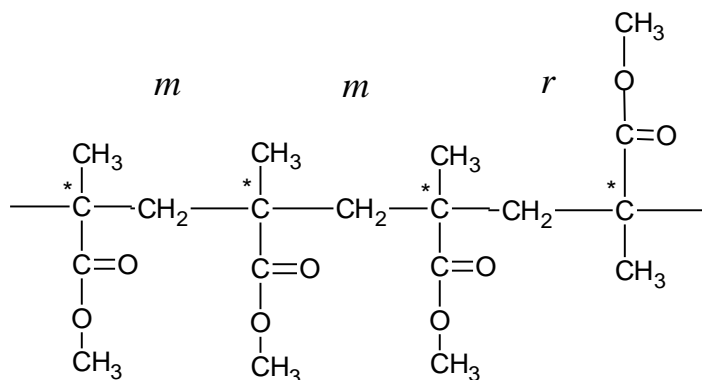
Polimeryzacja monomerów typu winylowego, $\text{CH}_2=\text{CHX}$, prowadzi do powstania w łańcuchu dwóch różnych węgli. Węgiel, do którego przyłączony jest podstawnik, tzw. węgiel α , staje się węglem asymetrycznym, a drugi węgiel, zwany węglem β , tworzy grupę metylenową, CH_2 . Asymetryczny węgiel α wprowadza zróżnicowanie stereochemiczne. Według definicji asymetryczny atom węgla jest połączony z czterema różnymi podstawnikami. W polimerze akrylowym dwa fragmenty łańcucha odchodzące od dowolnego węgla asymetrycznego w łańcuchu są nierozróżnialne i oczywiście nie mogą być też zamienione, więc wszystkie podstawniki tego asymetrycznego węgla trzeba traktować jako chemicznie różne. Dlatego węgiel α w łańcuchu głównym polimeru winylowego nazywany jest węglem „pseudoasymetrycznym”¹⁷.



W konsekwencji nie można określić konfiguracji absolutnej węgla α , można natomiast określić konfigurację względną dwóch sąsiednich węgli asymetrycznych. Jeśli dwa kolejne węgle asymetryczne mają konfigurację jednakową mówimy o sekwencji mezo. Natomiast jeśli mają konfigurację przeciwną mówimy o sekwencji racemicznej. Ponieważ sekwencja taka obejmuje dwie jednostki monomeryczne mówimy o diadach mezo i diadach racemicznych.¹⁹:



Pojęcie diady konfiguracyjnej jako najprostszego elementu stereochemii łańcucha pozwala opisywać sekwencje dłuższe jako kombinacje dwóch elementarnych diad np. poniższa tetrada to sekwencja trzech diad – dwóch mezo i jednej racemicznej:



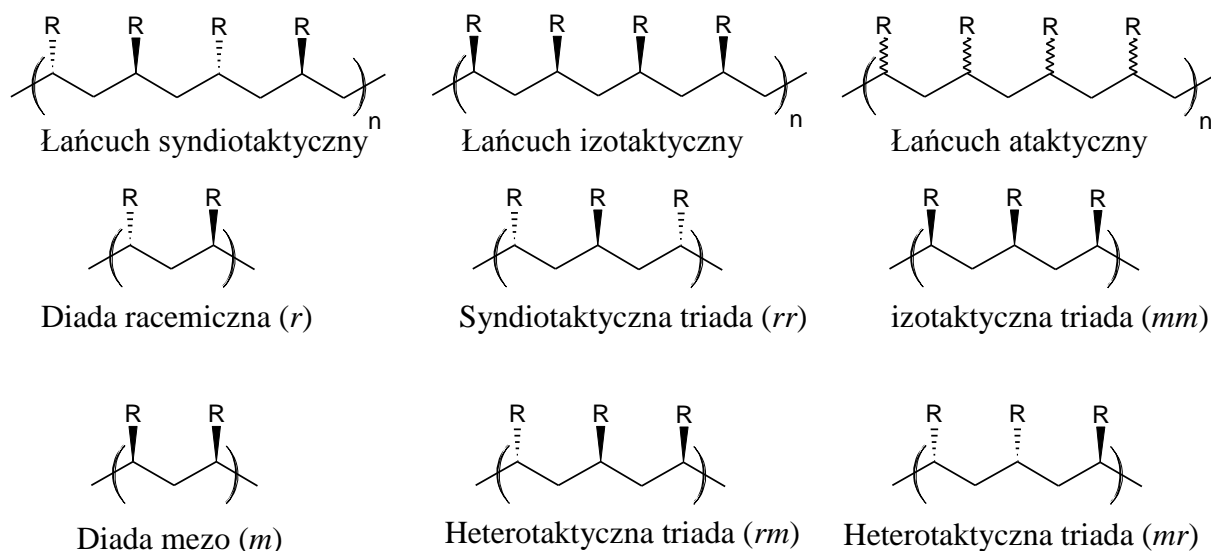
tetrada mmr

Występowanie regularnego rozmieszczenia konfiguracji węgli asymetrycznych w łańcuchu głównym znane jest jako stereoregularność lub taktyczność łańcucha.²⁰ Ze względu na konfigurację kolejnych węgli łańcuch polimerowy może być:

- ✓ izotaktyczny – konfiguracja kolejnych węgli jest identyczna
- ✓ syndiotaktyczny – konfiguracja kolejnych węgli jest naprzemienna
- ✓ ataktyczny – konfiguracja kolejnych węgli jest nieuporządkowana.

Dwa pierwsze układy są przypadkami idealnymi (granicznymi). Natomiast występujące w praktyce układy zawierają np. dominujący udział sekwencji syndiotaktycznych lub izotaktycznych i takie dwa sposoby ułożenia jednostek stereoregularnych wzdłuż rosnącego łańcucha występują w praktyce dla homo i kopolimerów akrylowych.

Taktyczność polimeru określa się na podstawie orientacji podstawników względem wiązania węgiel-węgiel C-C w łańcuchu głównym, co przedstawia rysunek 2. Taktyczność można określić ilościowo poprzez udziały diad racemicznych i mezo w łańcuchu polimerowym oraz udziały poszczególnych triad *rr*, *mm* i *mr*. W polimerze syndiotaktycznym udział diady racemicznej dąży do 1, a w polimerze izotaktycznym to udział diady mezo dąży do 1.

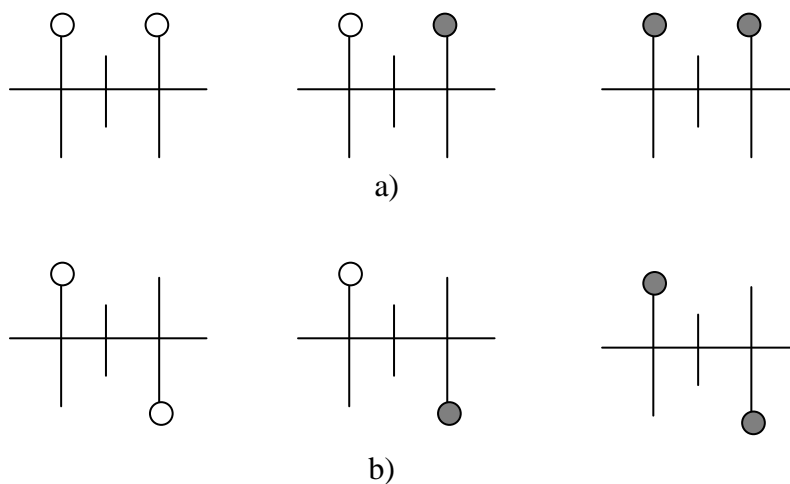


Rysunek 2 Taktyczność łańcucha polimerowego.

W przypadku kopolimerów sytuacja się nieco komplikuje, ponieważ dochodzi pojęcie składu, czyli udziału poszczególnych komonomerów oraz ich rozłożenie wzdłuż łańcucha. W związku z tym, oprócz omawianych dotąd sekwencji konfiguracyjnych, należy wziąć pod uwagę również sekwencje kompozycyjne. Jeśli rozpatrujemy budowę kopolimeru binarnego zbudowanego z dwóch różnych merów (A, B) to mery mogą być rozmieszczone w łańcuchu regularnie np. naprzemiennie: A-B-A-B-A-B-A-B lub blokowo A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-, mogą też być rozmieszczone zupełnie przypadkowo. Oba zjawiska nakładają się i w efekcie musimy rozpatrywać rozkład sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Przy charakteryzowaniu szczegółów budowy łańcucha polimerowego niezwykle pomocna jest spektroskopia NMR, przy czym technika ta umożliwia obserwacje jedynie krótkich sekwencji łańcucha. W zależności od sposobu ułożenia sekwencji w łańcuchu, rozdzielczości stosowanej techniki oraz samej natury badanego układu możemy obserwować odcinki o różnej długości – sekwencje dwu-, trzy-, cztero- a nawet siedmio-, czy ośmioelementowe. Dla przykładu na poziomie pentad dla homopolimeru obserwujemy 10 różnych sekwencji konfiguracyjnych. Najlepszym sposobem przedstawienia udziału poszczególnych sekwencji są metody statystyczne. W reakcji polimeryzacji wzrost łańcucha odbywa się według określonego rozkładu statystycznego, tak więc model matematyczny powstawania łańcucha jest taki sam jak statystyczny rozkład sekwencji już uformowanego łańcucha. Na tej podstawie można porównywać dane z kinetyki reakcji

z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z NMR. W przypadku polimerów akrylowych prawidłowy opis matematyczny rozkładu prawdopodobieństwa występowania poszczególnych sekwencji daje statystyka Bernoulliego lub/i Markowa. Dla kopolimerów ilość obserwowanych sekwencji rośnie, ponieważ oprócz sekwencji konfiguracyjnych pod uwagę musimy wziąć sekwencje kompozycyjne. Dla przykładu dla najkrótszej sekwencji występującej w łańcuchu – diady – wyróżniamy 6 różnych wariantów kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 3) ²¹.



Rysunek 3 Struktura diad mezo (a) i racemicznych (b) obserwowanych w kopolimerze.

3. Określanie mikrostruktury polimerów akrylowych przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

W praktyce jedyną techniką pozwalającą obserwować efekty konfiguracyjne łańcucha jest spektroskopia NMR. Jest to technika niezwykle czuła na strukturę chemiczną i w przypadku polimerów umożliwia obserwację niewielkich zmian strukturalnych wynikających z różnic konfiguracyjnych jednostek sąsiednich. Zastosowanie spektroskopii NMR do analizy łańcucha polimerowego miało swój początek w roku 1960 dzięki pionierskiej pracy Boveya i Thiersa ²². W widmach ¹H NMR zaobserwowali oni różnicę w taktyczności próbek PMMA otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej i anionowej, wykazując tym samym, że na strukturę powstałego łańcucha polimerowego mają wpływ warunki prowadzenia procesu polimeryzacji. Poprzez zmianę inicjatora, rozpuszczalnika czy temperatury prowadzenia procesu można otrzymać polimer różniący się szczegółami budowy łańcucha, czyli mikrostrukturą. Jak już wspomniano, w przypadku polimerów akrylowych nie można określić konfiguracji absolutnej danego centrum stereogenicznego, można natomiast określić konfigurację względną dwóch sąsiednich centrów stereogenicznych, rozróżniając dwie możliwe konfiguracje względne, sekwencję mezo (*m*) i sekwencję racemiczną (*r*). Takie podejście dobrze odzwierciedla informacje dostarczane przez spektroskopię NMR, która widzi łańcuch polimerowy jako segmenty o tej samej lub różnej strukturze. W rezultacie nawet niewielka zmiana w składzie czy konfiguracji wokół badanego atomu wpływa na położenie jego sygnału NMR. Dla różnych segmentów pojawiają się osobne linie i konsekwencji na widmie obserwuje się rozszczepienie danego sygnału.

Do badań mikrostruktury łańcucha można wykorzystać spektroskopię NMR w cieczy oraz w coraz większym stopniu w ciele stałym. Jednak ciągle preferowana jest spektroskopia NMR roztworów polimerów, ponieważ zapewnia znacznie większą rozdzielczość widm. W przypadku polimerów akrylowych znaczenie ma spektroskopia protonowa i węglowa, przy czym zdecydowanie więcej informacji można uzyskać z widm ¹³C NMR, ponieważ występujące w widmie ¹H sprzężenia spinowo-spinowe w znacznym stopniu utrudniają szczegółową analizę efektów mikrostrukturalnych.

Natomiast w analizie strukturalnej, zarówno związków mało- i wielkocząsteczkowych spektroskopia ¹H NMR należy do najczęściej i najchętniej stosowanych technik analitycznych, głównie ze względu na krótki czas wykonywania widma i jego mały koszt. Najważniejsze jest jednak to, że z widma można odczytać bardzo dużo informacji

strukturalnych, a jego interpretacja jest stosunkowo prosta. Do wad tej techniki należy skoncentrowanie dużej ilości danych w bardzo niewielkim zakresie pomiarowym, ok. 10 ppm, co może być przyczyną trudności w interpretacji niektórych informacji strukturalnych²³. W analizie makrocząsteczek spektroskopia protonowa jest głównie wykorzystywana do wyznaczenia składu kopolimerów oraz do określenia taktyczności łańcucha polimerowego. Może być też wykorzystana do określenia regioregularności polimeru. Dla przykładu można przytoczyć pracę Koeckelberghsa²⁴, w której na podstawie analizy widm ^1H NMR wyznaczył on różne stopnie regioregularności poli(3-alkoksytiofenu) otrzymanego na drodze trzech różnych metod polimeryzacji. Na uwagę zasługują również badania izomerii geometrycznej w łańcuchu polimerowym. Najczęściej badanym pod tym kątem jest polibutadien. W trakcie polimeryzacji butadienu powstają mery 1,4-trans, 1,4-cis oraz 1,2, które w zależności od warunków prowadzenia polimeryzacji występują w różnych konfiguracjach, co znacząco wpływa na właściwości makroskopowe tworzywa. Poprzez analizę widm ^1H NMR można określić ilość struktur trans i cis w łańcuchu polimerowym polibutadienu.²⁵ Spektroskopia ^1H NMR jest zatem techniką powszechnie stosowaną i o wszechstronnym zastosowaniu. Widma protonowe nie wymagają długiego czasu rejestracji, niestety jednak oferują stosunkowo wąski zakres występowania sygnałów, zaledwie ok. 10 ppm. Dodatkowo na widmie protonowym obserwujemy nakładanie się na siebie sygnałów oraz ze względu na obecność sprzężeń spinowo-spinowych występuje multipletowość sygnałów. Czynniki te zdecydowanie komplikują szczegółową analizę mikrostrukturalną łańcucha polimerowego, dlatego spektroskopia protonowa stanowi zazwyczaj dodatkowe źródło informacji, a zdecydowanie więcej czytelnych danych uzyskuje się ze spektroskopii ^{13}C NMR.

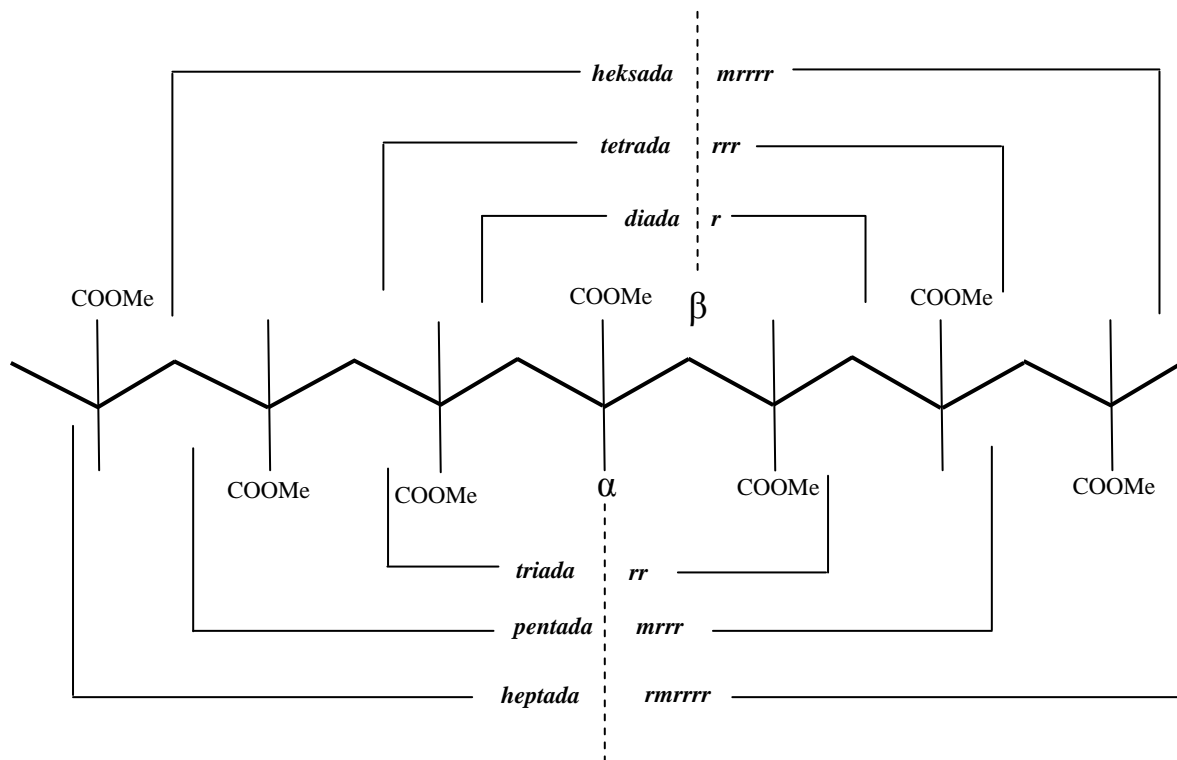
Rozwój spektroskopii ^{13}C NMR następował wolniej w porównaniu z szybko rozwijającą się techniką ^1H NMR, ponieważ obserwacja jąder ^{13}C wymaga aparatury o ok. 5600-krotnie większej czułości²³. Przede wszystkim dlatego, że nuklid ^{12}C , najbardziej rozpowszechniony izotop węgla, nie ma spinu jądrowego, a więc nie może być wykorzystywany w spektroskopii NMR. Naturalna zawartość atomów węgla ^{13}C , jedyne naturalnego izotopu węgla charakteryzującego się spinem różnym od zera, wynosi jedynie 1,1%. Oznacza to, że jedynie co setny atom węgla obecny w cząsteczce może być śledzony i obserwowany metodami NMR. Problem ten wynikający z małej zawartości izotopu węgla w cząsteczce został rozwiązany dzięki wykorzystaniu dwóch technik: uśredniania sygnałów oraz techniki transformacji Fouriera (FT-NMR). Technika uśredniania sygnałów zwiększa czułość przyrządu, natomiast FT-NMR zwiększa jego szybkość²⁶. Widma

^{13}C NMR oferują znacznie szerszy zakres przesunięć chemicznych, ok. 200 ppm, w porównaniu do widm protonowych. Dodatkowo nie obserwuje się sprzężeń pomiędzy jądrami węgla ^{13}C z powodu ich niskiej naturalnej zawartości w próbce, co powoduje, że jest bardzo mało prawdopodobne, aby dwa jądra ^{13}C zajmowały sąsiadujące pozycje. W widmach ^{13}C NMR nie obserwuje się także sprzężeń z atomami wodoru, ponieważ widma rejestruje się stosując tzw. szerokopasmowe odsprężanie. Dlatego też widma ^{13}C NMR oferują zdecydowanie więcej czytelnych informacji niż widma ^1H NMR. Ponadto, podobnie jak w spektroskopii protonowej, również w spektroskopii ^{13}C NMR zwiększenie natężenia pola magnetycznego poprawia rozdzielczość widma i pozwala obserwować coraz dłuższe sekwencje. W analizie polimerów spektroskopię węglową wykorzystuje się głównie do badań taktyczności łańcucha oraz rozkładu sekwencji w kopolimerach i polimerach. Pod tym kątem najczęściej bada się polimery winylowe oraz dienowe^{20, 27, 28, 29}, z jednej strony ze względu na ich szerokie zastosowanie w przemyśle, a z drugiej strony z powodu względnie prostej struktury, dzięki której już bardzo trudna w przeprowadzeniu analiza mikrostrukturalna łańcucha nie ulega dodatkowemu skomplikowaniu. Ponadto, dla tych układów obserwuje się bardzo silny wpływ mikrostruktury na właściwości makroskopowe. Polimery te są więc dokładnie badane pod kątem analizy mikrostrukturalnej łańcucha polimerowego.

Potencjalnie, większość sygnałów w polimerach akrylowych jest czuła na efekty mikrostrukturalne, jednak najbardziej interesujące są dwa węgle, karbonylowy, $\text{C}=\text{O}$, oraz metylenowy, $\beta\text{-CH}_2$ z łańcucha głównego, ponieważ są obecne we wszystkich strukturach polimerów akrylowych. Sygnał karbonylowy jest źródłem informacji na temat sekwencji nieparzystych: triad, pentad czy heptad, natomiast sygnał metylenowy dostarcza informacji o sekwencjach parzystych: diadach, tetradach, heksadach (Rysunek 4). W rezultacie analiza tych dwóch sygnałów pozwala w pełni opisać mikrostrukturę badanego układu. Natomiast pozostałe sygnały dostarczają informacji potwierdzających lub weryfikujących uzyskane wyniki.

W badaniach NMR mikrostruktury (ko)polimerów akrylowych standardowym stosowanym rozpuszczalnikiem deuterowanym jest chloroform. Natomiast rzadziej spotyka się stosowanie innych rozpuszczalników takich jak: aceton- d_6 ³⁰, C_6D_6 ³¹, CD_3OD ³², DMSO-d_6 ³³, 1,2,3,4-trichlorobenzen³⁴, D_2O ³⁵, deuterowany toluen³⁶, CD_2Cl_2 ³⁷. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika w widmach NMR obserwuje się różnice w przesunięciach poszczególnych sekwencji oraz w rozszczepieniu sygnału.

Deuterowany chloroform jest preferowany i najczęściej stosowany, ponieważ dla tego rozpuszczalnika obserwuje się dobre rozdzielanie linii poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych jak i regularność rozszczepienia sygnału.



Rysunek 4 Źródła sygnałów stereosekwencji o różnej długości dla łańcucha poli(metakrylanu metylu).

Obszary karbonylowe widm ^{13}C NMR homopolimerów akrylowych i metakrylowych zauważalnie różnią się względem siebie położeniem, dla akrylanów jest to zakres ok. 174-175 ppm, natomiast dla metakrylanów 176-178 ppm. W konsekwencji obszar karbonylowy kopolimerów metakrylowo-akrylowych obejmuje szeroki zakres, ponad 4 ppm. Dla polimetakrylanów stopień rozszczepienia sygnału karbonylowego jak i pozostałych sygnałów ($\alpha\text{-CH}_3$, $\alpha\text{-C}$, $\beta\text{-CH}_2$) nie jest zróżnicowany w zależności od długości łańcucha grupy estrowej. Natomiast w przypadku homopolimerów akrylowych stopień skomplikowania rozszczepienia wzrasta wraz z długością łańcucha bocznego grupy estrowej. Dla poli(akrylanu metylu)³⁸ i poli(akrylanu etylu)³⁹ rozszczepienie sygnału karbonylowego jest niewielkie, na widmach ^{13}C NMR obserwuje się praktycznie jedną linię. Analiza mikrostrukturalna poliakrylanów propylu oraz butylu dostarcza już zdecydowanie więcej informacji. Dla tych homopolimerów w widmach ^{13}C NMR obserwujemy rozdzielanie sygnału na większą ilość linii. Zdecydowanie najbardziej

szczegółową charakterystykę poliakrylanów propylu przeprowadził Pasich⁴⁰. Dla poli(akrylanu *n*-propylu) i poli(akrylanu izopropylu) przypisał sekwencje na poziomie pentad w sygnale karbonylowym. Podobne rozszczepienie sygnału karbonylowego dla poli(akrylanu *n*-butylu) oraz poli(akrylanu *tert*-butylu) zaobserwował Bujak⁴¹ i przeprowadził ich charakterystykę przypisując sekwencje również na poziomie pentad.

Szczegółowa analiza mikrostruktury łańcucha polega na przypisaniu poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych odpowiednim sygnałom w widmie NMR. Jedną z metod analizy rozkładu sekwencji w homopolimerach jest porównanie widm NMR próbek o różnej konfiguracji łańcucha, otrzymanych np. na drodze polimeryzacji rodnikowej i jonowej. Porównanie intensywności poszczególnych linii, a następnie zestawienie ich z założonym rozkładem statystycznym pozwala na przypisanie linii. Analiza mikrostrukturalna homopolimerów jest punktem wyjścia do analizy kopolimerów. Przypisanie linii sekwencjom czysto kompozycyjnym w kopolimerach jest możliwe dzięki porównaniu odpowiednich obszarów widm kopolimerów z sygnałami wyjściowych homopolimerów. Dla próbek kopolimerów o niskiej konwersji intensywność linii dobrze opisuje statystyka Bernoulliego i/lub Markowa. Jednak przypisanie sekwencji tylko na podstawie znajomości intensywności linii można przeprowadzić jedynie na poziomie krótkich sekwencji, np. na podstawie dobrze rozdzielonych sygnałów triad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przypisanie dłuższych sekwencji wymaga znajomości zarówno intensywności jak i położeń sygnałów, czyli wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji. Do wyznaczenia przesunięć na widmach ¹³C NMR Tonelli zaproponował wykorzystanie obliczeń konformacyjnych opartych na tzw. efekcie γ -gauche. Metoda ta dobrze sprawdziła się dla polimerów winylowych takich jak polichlorek winylu, natomiast dla PMMA nie uzyskano zadowalających wyników⁴². Natomiast Brar wykorzystał techniki dwuwymiarowe (2D NMR, HSQC, TOCSY, HMBC) do przypisania sekwencji w kopolimerach metakrylanu metylu z akrylanem butylu⁴³. Cheng i Bennett wartości przesunięć chemicznych obliczyli stosując metodę opierającą się na empirycznych regułach addytywności wyznaczonych dla analogicznych związków małowymiarowych⁴⁴. Klesper przypisał sekwencje konfiguracyjno-kompozycyjne dla ataktycznego kopolimeru metakrylanu metylu i kwasu akrylowego w oparciu o obliczenia inkrementalne. Zaproponowana metoda inkrementalna opierała się na uwzględnieniu liniowego, addytywnego wpływu jednostek sąsiednich, na podstawie którego można było przewidzieć położenie nieznanymi sekwencji w rozpatrywanym sygnale. Metoda

ta z powodzeniem została zastosowana dla innych układów: kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu⁴⁵ poli(metakrylanu metylu), PMMA⁴⁶, poli(akrylanu metylu)⁴⁷, poli(akrylanu *n*-butylu)⁴⁸ i poli(akrylanu *tert*-butylu)⁴⁹.

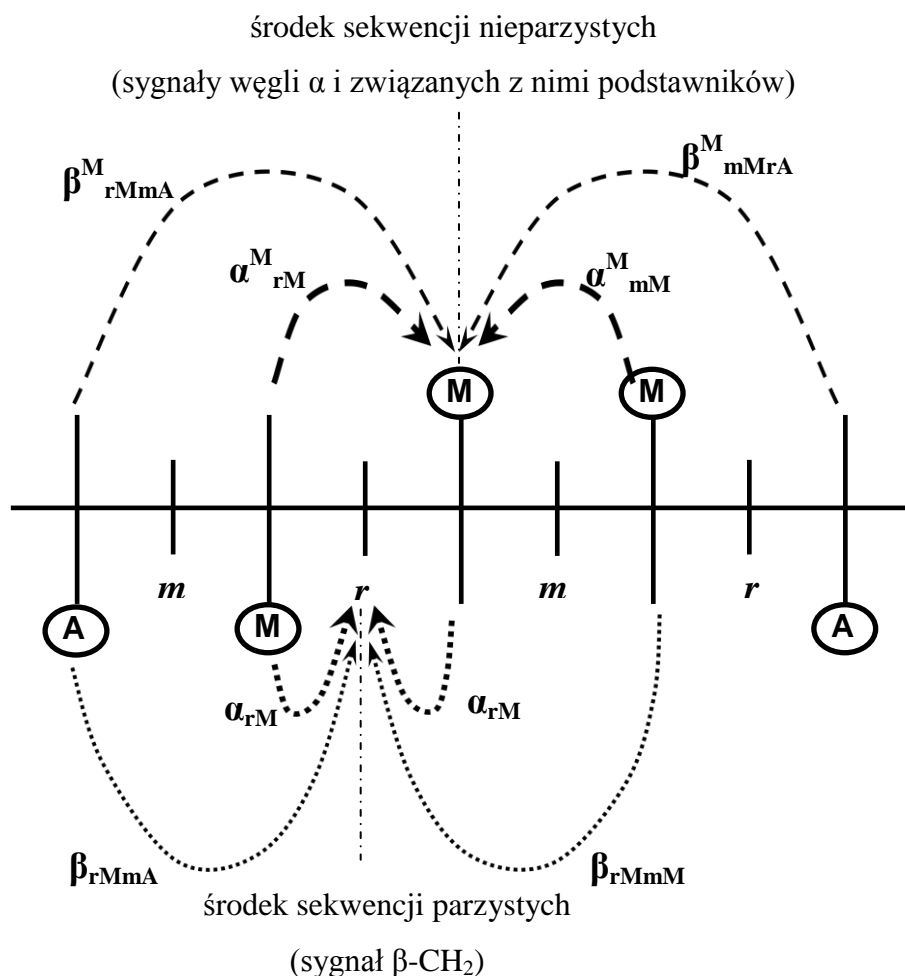
Uzupełnieniem analizy sekwencji w łańcuchu polimerowym może być symulacja widma, która weryfikuje poprawność przypisania poszczególnych sekwencji odpowiednim sygnałom na widmie. Już w 1973 r. Ferguson⁵⁰ zastosował symulacje widm protonowych polipropylenu o różnej taktyczności, natomiast Ober przedstawił symulacje dla PMMA przypisując sygnały tylko na podstawie względnej intensywności linii⁵¹. Jednak najbardziej interesujące wydają się symulacje oparte na inkrementalnych obliczeniach przesunięć chemicznych, ze względu na uniwersalność metody i względnie prostą metodykę. Metoda ta uwzględnia jedynie addytywny wpływ jednostek sąsiednich, nie bierze pod uwagę innych czynników takich jak konformacja łańcucha czy efekty steryczne. Niemniej jednak pomimo występowania niewielkich rozbieżności w położeniu niektórych sekwencji, rezultaty osiągane za pomocą tej metody są bardzo zadowalające.

Do symulacji widm NMR składających się z określonej ilości (wynikającej z długości obserwowanych sekwencji) pojedynczych linii o założonym kształcie (krzywa Lorentza lub/i Gaussa) niezbędna jest znajomość trzech podstawowych parametrów każdej linii:

- intensywności sygnałów poszczególnych sekwencji
- przesunięcia chemicznego
- szerokości połówkowej piku.

Intensywność linii poszczególnych sekwencji można uzyskać wykorzystując statystykę Bernoulliego lub Markowa opisującą przebieg procesu polimeryzacji. Szerokość połówkowa piku jest wartością zmienną i można ją oszacować, podobnie jak i kształt linii, na podstawie widma eksperymentalnego. Zastosowanie w trakcie symulacji małej szerokości połówkowej np. ok. 1 Hz, pozwala dokładnie pokazać położenie wszystkich linii, natomiast wartość kilku Hz bliższa obserwowanym szerokościom eksperymentalnym pozwala dopasować widmo symulowane do widma eksperymentalnego. Przesunięcia chemiczne można wyznaczyć na podstawie obliczeń inkrementalnych. Jak już wspomniano inkrementalna metoda obliczania przesunięć chemicznych polega na uwzględnieniu addytywnego wpływu jednostek sąsiadujących na rozpatrywaną jednostką

centralną. Wpływ dwóch jednostek najbliższych jednostce centralnej określany jest inkrementami α , natomiast wpływ następnych dwóch jednostek opisują inkrementy β itp. W konsekwencji, rozpatrując rozkład pentad konfiguracyjnych homopolimeru do obliczeń niezbędna jest znajomość 7 niezależnych parametrów: dwóch inkrementów α , czterech inkrementów β oraz wartość położenia środka rozpatrywanego sygnału δ_0 . Zasada przypisania inkrementów została zilustrowana na rysunku 5.



Rysunek 5 Zasada inkrementalnego obliczania położenia sekwencji parzystych i nieparzystych dowolnego kopolimeru metakrylowo-akrylowego.

4. Statystyka łańcucha polimerów akrylowych

Jak już wspomniano w poprzednich rozdziałach, analiza mikrostrukturalna homopolimerów sprowadza się do przypisania sekwencji konfiguracyjnych odpowiednim elementom na widmie, natomiast w przypadku kopolimerów do rozważań dochodzi czynnik składu i w rezultacie oprócz samych sekwencji konfiguracyjnych należy dodatkowo uwzględnić sekwencje kompozycyjne. Najlepszym sposobem na opisanie rozkładu sekwencji w łańcuchu są metody statystyczne. Zatem, aby dokonać pełnej analizy mikrostrukturalnej widma NMR polimeru należy rozpatrzyć statystykę budowy łańcucha polimerowego, która zależy od typu monomeru oraz od warunków prowadzenia reakcji polimeryzacji. Uwzględniając kinetykę i mechanizm reakcji polimeryzacji można określić schemat rozkładu prawdopodobieństwa występowania poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych w łańcuchu danego polimeru. W reakcji polimeryzacji wzrost łańcucha odbywa się według określonego rozkładu statystycznego, tak więc model matematyczny powstawania łańcucha jest taki sam jak statystyczny rozkład sekwencji już uformowanego łańcucha. Na tej podstawie można porównywać dane z kinetyki reakcji z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z NMR.

4.1. Rozkład sekwencji w homopolimerach

Dla polimerów winylowych spektroskopia NMR jest w stanie rozróżnić dwie możliwe konfiguracje względne sekwencję mezo (m) i sekwencję racemiczną (r) i określić prawdopodobieństwo ich utworzenia $P(r)$ i $P(m)$ ⁵²:

$$P(r) = \frac{N(r)}{N(r+m)} \quad (1)$$

$$P(m) = \frac{N(m)}{N(r+m)} \quad (2)$$

$N(m)$, $N(r)$ – liczba jednostek mezo i jednostek racemicznych,

$N(r + m)$ – całkowita liczba jednostek konfiguracyjnych (mezo i racemicznych).

Dla przykładu, na tej podstawie można obliczyć prawdopodobieństwo wystąpienia diady rr jako:

$$P(rr) = \frac{N(rr)}{N(rr+mm+rm+mr)} \quad (3)$$

Prawdopodobieństwo występowania dowolnej sekwencji można obliczyć bezpośrednio z widma NMR na podstawie wartości intensywności poszczególnych sygnałów, jeśli te sygnały są wyraźnie od siebie rozdzielone, przy czym należy założyć warunek normalizacji:

$$P(r) + P(m) = 1 \quad (\text{dla diad}) \quad (4)$$

$$P(rr) + P(rm) + P(mr) + P(mm) = 1 \quad (\text{dla triad}) \quad (5)$$

$$P(mmm) + P(\overline{mmr}) + P(\overline{mrr}) + P(rrr) = 1 \quad (\text{dla tetrad}) \quad (6)$$

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe zależności jakie występują pomiędzy sekwencjami konfiguracyjnymi niezależnie od statystyki jaka obowiązuje dla danego polimeru. Ponadto należy zaznaczyć, że spektroskopia NMR nie rozróżnia triady *rm* od *mr*, ponieważ technika ta nie jest w stanie określić kierunku powstawania łańcucha, dlatego wprowadzono pojęcie sekwencji obserwowalnych w NMR, oznaczanych zazwyczaj kreską nad symbolem sekwencji:

$$P(rm) + P(mr) = P(\overline{rm}) = P(\overline{mr}) \quad (7)$$

Biorąc pod uwagę mechanizm reakcji polimeryzacji prawdopodobieństwa występowania poszczególnych sekwencji (rozkład sekwencji) można uzyskać na podstawie odpowiednich modeli statystycznych. Stwierdzono, że dla polimerów winylowych najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując statystykę Bernoulliego lub Markowa.⁵³ Jeśli przyłączanie kolejnego monomeru zależy tylko od rodzaju monomeru, a nie zależy od innych czynników, to w konsekwencji do opisu rozkładu sekwencji konfiguracyjnych o dowolnej długości wystarczy jeden parametr niezależny i znajomość relacji wynikających z rozkładu Bernoulliego. Pamiętając o warunku normalizacji $P(r) = 1 - P(m)$, wystarczy nam znajomość wartości prawdopodobieństwa występowania jednej diady aby móc opisać statystykę łańcucha polimerowego.

Tak więc prawdopodobieństwa powstania triad wg. statystyki Bernoulliego będą wyrażone równaniami:

$$P(rr)=P(r)^2=(1-P(m))^2 \quad (8)$$

$$P(\overline{mr})=2P(m) \cdot P(r)=2 \cdot P(m)(1-P(m))=2 \cdot (1-P(r)) \cdot P(r) \quad (9)$$

$$P(mm)=P(m)^2=(1-P(r))^2 \quad (10)$$

Dłuższe sekwencje mogą być obliczane w analogiczny sposób.

Tabela 1 Podstawowe zależności pomiędzy sekwencjami konfiguracyjnymi.

Sekwencje konfiguracyjne	Zależności pomiędzy sekwencjami
<i>diady</i>	$P(m) + P(r) = 1$
<i>triady</i>	$P(mm) + P(\overline{rm}) + P(rr) = 1$
<i>diady – triady</i>	$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2}P(\overline{rm})$ $P(r) = P(rr) + \frac{1}{2}P(\overline{rm})$
<i>tetrazy</i>	$P(mmm) + P(\overline{mmr}) + P(\overline{mrr}) + P(rrr) = 1$ $P(\overline{mmr}) + 2P(rmr) = 2P(mrm) + P(\overline{mrr})$
<i>triady – tetrazy</i>	$P(mm) = P(mmm) + \frac{1}{2}P(\overline{mmr})$ $P(\overline{mr}) = P(\overline{mmr}) + 2P(rmr) = P(\overline{mrr}) + 2P(mrm)$ $P(rr) = P(rrr) + \frac{1}{2}P(\overline{mrr})$
<i>pentady</i>	$\sum P(\text{pentad}) = 1$ $P(\overline{mmmr}) + 2P(rmmr) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{mrrr}) + 2P(mrrm) = P(\overline{rrmr}) + P(\overline{mmrr})$
<i>tetrazy – pentady</i>	$P(mmm) = P(mmmm) + \frac{1}{2}P(\overline{mmmr})$ $P(\overline{mmr}) = P(\overline{mmmr}) + 2P(rmmr) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(rmr) = \frac{1}{2}P(\overline{mmr}) + \frac{1}{2}P(\overline{rrmr})$ $P(mrm) = \frac{1}{2}P(\overline{mrr}) + \frac{1}{2}P(\overline{mmrm})$ $P(\overline{mrr}) = 2P(mrrm) + P(\overline{mrrr}) = P(\overline{mmrr}) + P(\overline{rrmr})$ $P(rrr) = P(rrrr) + \frac{1}{2}P(\overline{mrrr})$

Jednakże w wielu przypadkach stwierdzono, że prawdopodobieństwo addycji prowadzącej do powstania diady mezo lub racemicznej może zależeć zarówno od rodzaju monomeru jak i od budowy końca rosnącego łańcucha, trzeba wtedy uwzględnić zależności warunkowe opisywane statystyką Markowa. Jeśli prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnego meru w określonej konfiguracji zależy tylko od konfiguracji ostatniego meru w rosnącym łańcuchu to jest to statystyka 1-go rzędu i do pełnego opisu rozkładu sekwencji wystarczy znajomość dwóch parametrów niezależnych:

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} \quad (11)$$

$$P(m/r) = \frac{P(mr)}{P(m)} \quad (12)$$

$P(r/m)$ – prawdopodobieństwo występowania jednostki mezo zaraz po jednostce racemicznej;

$P(m/r)$ – prawdopodobieństwo występowania jednostki racemicznej zaraz po jednostce mezo.

Uwzględniając warunek normalizacji otrzymujemy prawdopodobieństwa dla pozostałych sekwencji:

$$P(r/r) + P(r/m) = 1 \quad (13)$$

$$P(m/m) + P(m/r) = 1 \quad (14)$$

W tabeli 2 zestawiono rozkład sekwencji konfiguracyjnych wg modelu Bernoulliego i Markowa I rzędu.

Tabela 2 Porównanie rozkładu sekwencji konfiguracyjnych według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa I rzędu
<i>diady</i>	<i>m</i>	$P(m)$	$P(m)$
	<i>r</i>	$P(r) = 1 - P(m)$	$P(r) = 1 - P(m)$
<i>triady</i>	<i>mm</i>	$P(m)^2$	$P(m) \cdot P(m/m)$
	<i>r\overline{m}</i>	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]$	$2P(r) \cdot P(r/m)$
	<i>rr</i>	$[1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/r)$
<i>tetrazy</i>	<i>mmm</i>	$P(m)^3$	$P(m) \cdot P(m/m)^2$
	<i>r$\overline{m}$$\overline{m}$</i>	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r)$
	<i>rmr</i>	$P(m) \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/r)$
	<i>mrm</i>	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]$	$P(m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/m)$
	<i>r$\overline{r}$$\overline{m}$</i>	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(r) \cdot P(r/r) \cdot P(r/m)$
	<i>rrr</i>	$[1 - P(m)]^3$	$P(r) \cdot P(r/r)^2$
<i>pentady</i>	<i>mmmm</i>	$P(m)^4$	$P(m) \cdot P(m/m)^3$
	<i>r$\overline{m}$$\overline{m}$$\overline{m}$</i>	$2P(m)^3 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m)^2 \cdot P(m/r)$
	<i>rmmr</i>	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r)$
	<i>m$\overline{m}$$\overline{r}$$\overline{m}$</i>	$2P(m)^3 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/m)$
	<i>r$\overline{r}$$\overline{m}$$\overline{m}$</i>	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r)$
	<i>r$\overline{m}$$\overline{r}$$\overline{m}$</i>	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(r) \cdot P(r/m)^2 \cdot P(m/r)$
	<i>r$\overline{m}$$\overline{r}$$\overline{r}$</i>	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^3$	$2P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r)$
	<i>mrrm</i>	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r) \cdot P(r/m)$
	<i>r$\overline{r}$$\overline{r}$$\overline{m}$</i>	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^3$	$2P(r) \cdot P(r/r)^2 \cdot P(r/m)$
	<i>rrrr</i>	$[1 - P(m)]^4$	$P(r) \cdot P(r/r)^3$

Jeśli prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnego monomeru w określonej konfiguracji zależy od dwóch ostatnich konfiguracji rosnącego końca łańcucha to rozkład sekwencji opisuje statystyka Markowa drugiego rzędu. W tym przypadku do pełnego opisu rozkładu sekwencji niezbędna jest znajomość czterech parametrów niezależnych, a pozostałe prawdopodobieństwa warunkowe, tak jak w modelu I-rzędu, oblicza się z warunków normalizacji.

4.2. Rozkład sekwencji w kopolimerach

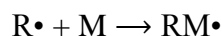
O ile dla homopolimerów akrylowych strukturę łańcucha można opisać za pomocą podstawowych jednostek konfiguracji względnej: diady mezo (*m*) i diady racemicznej (*r*), tak w kopolimerach poprzez rozszerzenie zapisu, można uwzględnić efekty stereochemiczne określając konfigurację *r* lub *m* pomiędzy jednostkami monomerycznymi, na przykład $-ArAmBmBrBrAr-$. Wyróżnić możemy następujące przypadki pośrednie. Jeśli izomeria konfiguracyjna jest obserwowana tylko dla jednego komonomeru (np. dla A) to sekwencje konfiguracyjne można uwzględnić tylko pomiędzy jednostkami tego komonomeru $-ArABABBA-$. Natomiast gdy oba komonomery wprowadzają do łańcucha efekty konfiguracyjne, to dla każdej sekwencji kompozycyjnej uwzględniamy możliwe sekwencje konfiguracyjne: $-ArAmBrAmBrBmA-$. Analogicznie jak w przypadku homopolimerów opis rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych w kopolimerach może być opisany za pomocą statystyki Bernoulliego i Markowa. Jeżeli przyłączenie każdego z komonomerów nie zależy od końca rosnącego łańcucha, to mikrostrukturę łańcucha można opisać za pomocą statystyki Bernoulliego wykorzystując zależności zdefiniowane do opisu homopolimerów, zamieniając *m* i *r* na A i B. Podobnie, jeśli konfiguracja każdego z komonomerów przyłączanego do rosnącego łańcucha jest niezależna od konfiguracji centrum aktywnego to statystyka Bernoulliego prawidłowo opisuje ten układ. Jeśli prawdopodobieństwo powstania określonej konfiguracji przyłączenia każdego komonomeru jest inne, należy wprowadzić dodatkowe prawdopodobieństwa zwane parametrami izotaktyczności σ_{AA} , σ_{BB} i koizotaktyczności σ_{AB} , σ_{BA} . Parametrem izotaktyczności jest prawdopodobieństwo powstania diad mezo pomiędzy dwoma takimi samymi komonomerami AA i BB, natomiast parametr koizotaktyczności to prawdopodobieństwo utworzenia diad mezo pomiędzy różnymi komonomerami, AB i BA. W sytuacji gdy rodzaj przyłączanego monomeru zależy od rodzaju monomeru na końcu rosnącego łańcucha, a konfiguracja nowo utworzonej diady nie zależy od konfiguracji końca łańcucha, to można połączyć obie statystyki, stosując rozkład Markowa pierwszego rzędu dla sekwencji kompozycyjnych i rozkład Bernoulliego dla sekwencji konfiguracyjnych ⁵⁴.

5. Typy reakcji polimeryzacji a konfiguracja łańcucha polimerów akrylowych

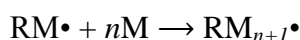
5.1. Polimeryzacja rodnikowa

Zdecydowana większość procesów polimeryzacji przemysłowych jest prowadzona na drodze klasycznej polimeryzacji rodnikowej. Około 70% polimerów winylowych, czyli również polimerów estrów kwasu akrylowego jest otrzymywanych przy zastosowaniu tego typu reakcji. Centrami aktywnymi są rodniki, czyli obojętne elektrycznie cząsteczki zawierające niesparowane elektrony. Charakteryzują się one bardzo dużą reaktywnością i tym samym małą selektywnością.⁵⁵ Mechanizm polimeryzacji obejmuje następujące etapy:

1. *Inicjowanie* – odbywa się za pomocą wolnych rodników ($R\bullet$), które po przyłączeniu się do cząsteczki monomeru (M) tworzą inicjujące rodniki ($RM\bullet$):



Rodniki reagują z kolejnymi cząsteczkami monomeru, inicjując szybki wzrost makrorodników polimeru ($RM_{n+1}\bullet$):



2. *Wzrost łańcucha* – proces przyłączania do rosnącego makrorodnika kolejnych cząsteczek monomeru



Przyłączanie się kolejnych cząsteczek monomeru zachodzi najczęściej według schematu głowa-ogon, natomiast połączenia głowa-głowa, oraz ogon-ogon są zdecydowanie mniej uprzywilejowane i w łańcuchach homopolimerów metakrylowych nie są obserwowane natomiast w homopolimerach akrylowych ich ilość mieści się w zakresie do ok. 5%. Przyczyną preferowanego powstawania połączeń głowa-ogon jest mniejsza zawada przestrzenna oraz lepsza stabilizacja powstających rodników.¹⁷

3. *Terminacja* – proces zakończenia łańcucha polegający na dezaktywacji rosnącego łańcucha. Zachodzi na drodze rekombinacji dwóch makrorodników, reakcji dysproporcjonowania bądź reakcji przeniesienia aktywności łańcucha.

Ze względu na dużą reaktywność rodników, a tym samym ich małą selektywność, nie można w pełni kontrolować przebiegu procesu polimeryzacji i tym samym mikrostruktury powstającego łańcucha polimerowego. Pomimo tego polimeryzacja rodnikowa ma duże znaczenie przemysłowe, ponieważ nie wymaga rygorystycznych warunków prowadzenia reakcji i na tej drodze otrzymuje się polimery o bardzo dobrych właściwościach m.in. dużych masach cząsteczkowych. Stereochemia, czyli taktyczność polimeru wpływa na jego właściwości fizyczne, takie jak temperatura zeszklenia, gęstość, krystaliczność oraz wytrzymałość mechaniczna⁵⁶. Dla przykładu, wartość temperatury zeszklenia poli(metakrylanu metylu) zmienia się w zakresie od 41°C dla czysto izotaktycznej formy, do 127 °C dla formy czysto syndiotaktycznej.⁵⁷

Polimery akrylowe i metakrylowe otrzymywane na drodze polimeryzacji rodnikowej zazwyczaj zawierają powyżej 50% udziału sekwencji racemicznych, według powyższego są to polimery o dominującym udziale sekwencji syndiotaktycznych, przy czym udział diad racemicznych, zależy w znacznym stopniu od temperatury, w jakiej przeprowadza się reakcje polimeryzacji. Przebieg polimeryzacji ma charakter bardziej stereospecyficzny w niższych temperaturach. Udział określonych konfiguracji stereochemicznych w łańcuchu polimerowym zależy od względnej orientacji terminalnego podstawnika w trakcie jego addycji do monomeru⁵⁸. Zatem taktyczność polimeru odzwierciedla w rezultacie kinetyczną selektywność rodnika w reakcji propagacji w stosunku do cząsteczki monomeru.

W odróżnieniu od polimeryzacji jonowej lub koordynacyjnej kontrola stereoselektywności w polimeryzacji rodnikowej jest utrudniona, głównie ze względu budowę atakującego rodnika, który ma strukturę płaską o hybrydyzacji sp^2 , co uniemożliwia stereospecyficzną propagację. Dzięki takiej budowie monomer może być zaatakowany z obu stron płaszczyzny i teoretycznie powinno się obserwować zbliżone udziały sekwencji racemo i mezo. Jednak bardziej uprzywilejowana jest addycja prowadząca do powstania diady racemicznej, tendencja ta jest szczególnie wyraźna w przypadku estrów kwasu metakrylowego¹⁷. Podsumowując, stereoselektywność w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej jest niska, natomiast prowadząc polimeryzację w określonych warunkach, dobierając odpowiednie rozpuszczalniki, monomery, inicjatory można w większym stopniu kontrować jej przebieg⁵⁹.

W polimeryzacji rodnikowej wzrost łańcucha teoretycznie odbywa się wg statystyki Bernoulliego, która zakłada, że przyłączanie kolejnego monomeru zależy tylko od rodzaju

monomeru, a nie zależy od budowy końca rosnącego łańcucha. W praktyce większość reakcji na ogół biegnie wg modelu Bernoulliego, przy czym dokładna analiza wykazała, że budowa łańcucha jednak często odbiega od tej statystyki i lepszy opis uzyskuje się stosując statystykę Markowa I-ego lub nawet II-rzędu^{60, 61}. W polimeryzacji jonowej prawdopodobieństwo addycji prowadzącej do powstania diady mezo lub racemicznej zależy już zarówno od rodzaju monomeru jak i od budowy końca rosnącego łańcucha, co dobrze opisuje statystyka Markowa.

5.2. Polimeryzacja emulsyjna

Polimeryzacja emulsyjna jest procesem, w którym otrzymuje się szereg produktów zwanych potocznie lateksami. W ten sposób otrzymuje się kauczuki syntetyczne, kleje, spoiwa, masy uszczelniające, farby, lakiery czy produkty medyczne⁶². Pierwszym przemysłowym zastosowaniem polimeryzacji emulsyjnej była w czasie drugiej wojny światowej produkcja syntetycznego kauczuku butadienowo-styrenowego, która przyczyniła się do wielkiego rozwoju tego procesu⁶³. Obecnie polimeryzacja emulsyjna jest powszechnie stosowana w światowym przemyśle i na tej drodze wytwarzane są miliony ton lateksu, znajdującego zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Polimeryzacja emulsyjna, podobnie jak polimeryzacja w masie lub suspensyjna, jest jedną z metod prowadzenia polimeryzacji rodnikowej. Polega ona na emulgowaniu monomeru w wodnej emulsji, innymi słowy monomer jest dyspergowany w wodzie za pomocą emulgatorów. Kluczowym składnikiem tej metody polimeryzacji jest właśnie emulgator, który powyżej krytycznego stężenia micelnego (CMC - Critical Micellar Concentration) tworzy micide, czyli kropelki monomeru w fazie wodnej. Produktem końcowym jest mleczny roztwór zwany potocznie „lateksem” lub „dyspersją”. Lateks jest definiowany jako koloidalna dyspersja cząstek polimeru w wodnym medium. Zazwyczaj lateks zawiera 40-60% suchej masy polimeru, która jest zdyspergowana w postaci cząstek polimerowych w ciągłej fazie wodnej (ok. 10^5 cząstek na ml lateksu). Cząstki polimerowe mają zazwyczaj średnicę od 10 do 1000 nm i posiadają budowę sferyczną. Typowa cząstka zbudowana jest z 1-10000 makrocząsteczek, a każda makrocząsteczka zawiera 100-10⁶ fragmentów monomeru.⁶⁴

W procesie polimeryzacji emulsyjnej wyróżnia się trzy etapy. W pierwszej fazie odbywa się inicjowanie na powierzchni małych miceli złożonych z niewielkich ilości monomeru. Inicjowanie w małych micelach zachodzi z większym prawdopodobieństwem, ze względu na większą powierzchnię właściwą. W dalszym etapie polimeryzacji następuje dyfuzja monomeru z kropelek do większych miceli. Monomer w nich zawarty zmienia się w polimer, micide rosną i wreszcie powstają z nich cząstki polimeru. Zakańczanie łańcucha jest w przypadku polimeryzacji emulsyjnej utrudnione, bowiem do cząstki muszą przeniknąć dwa rodniki co jest szczególnie trudne przy cząstkach małych. Stąd czas życia rodników jest stosunkowo długi, a tym samym masa cząsteczkowa otrzymanego polimeru duża. Dlatego stosuje się często substancje powodujące przeniesienie łańcucha, zmniejszające ciężar cząsteczkowy polimeru. Odmienny mechanizm polimeryzacji

emulsyjnej sprawia, że i kinetyka tego procesu jest inna niż w przypadku polimeryzacji blokowej czy roztworowej. W wielu przypadkach stwierdzono, że na szybkość polimeryzacji nie wpływa praktycznie stężenie inicjatora, lecz zależy ona od stężenia emulgatora ⁶⁵.

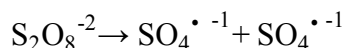
Do głównych składników stosowanych w polimeryzacji emulsyjnej należą: monomer, medium dyspersji, emulgator, oraz inicjator. Środki przeniesienia łańcucha, bufory, kwasy, zasady, biocydy są również używane, ale pełnią rolę jedynie pomocniczą. Monomerami stosowanymi w polimeryzacji emulsyjnej są związki posiadające wiązanie podwójne węgiel-węgiel, $C=C$, które ulega polimeryzacji łańcuchowej. Należą do nich: butadien, styren, akrylonitryl, estry akrylowe i metakrylowe, octan winylu, kwas akrylowy i metakrylowy oraz chlorek winylu. Wymienione monomery różnią się między sobą budową chemiczną, właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Z punktu widzenia praktyki przemysłowej ich klasyfikacji najłatwiej dokonać na podstawie rozpuszczalności w wodzie. W pierwszej grupie znajdują się związki posiadające dobrą rozpuszczalność w wodzie, czyli akrylonitryl, którego rozpuszczalność wynosi 8 %. Do drugiej grupy można zaliczyć monomery posiadające rozpuszczalność na poziomie 1-3%, czyli metakrylan metylu i inne akrylany. W ostatniej grupie znajdują się butadien, izopren, chlorek winylu i inne związki całkowicie nierozpuszczalne w wodzie ⁶⁶.

Emulgatory to związki powierzchniowo czynne, które dzięki swej naturze umożliwiają powstanie trwałej emulsji monomeru w wodzie. Zmniejszają napięcie powierzchniowe pomiędzy powierzchnią monomeru a powierzchnią wody, umożliwiając tym samym emulgowanie monomeru w fazie wodnej. Z reguły są to związki amfifilowe o wydłużonym kształcie, które na jednym końcu zawierają polarne grupy rozpuszczalne w wodzie (głowę), a na drugim końcu niepolarne grupy nierozpuszczalne w wodzie (ogon). Powoduje to, że na granicy faz, czyli w punkcie styku woda-monomer, cząsteczki takie samorzutnie tworzą monowarstwy a w obrębie objętości jednego z rozpuszczalników tworzą sferyczne agregaty, w których jeden koniec cząsteczki (głowa) jest skierowany na zewnątrz, a drugi do środka sfery. Agregaty te nazywane są micelami. Emulgatory stabilizują emulsję, rosnące cząstki lateksu oraz cząstki lateksu powstałe po reakcji polimeryzacji. Ponadto zwiększają one rozpuszczalność polimeru oraz pełnią funkcję czynników przeniesienia łańcucha. Ze względu na charakter grupy hydrofilowej możemy je podzielić na: anionowe, kationowe, zwitterjonowe oraz obojętne. Emulgatory anionowe

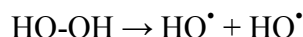
posiadają ujemnie naładowaną grupę hydrofilową, są to sole sodowe, potasowe lub amonowe wyższych kwasów tłuszczowych i pochodne związków alkilo-, arylo- lub naftalenosulfonowych. Powszechnie stosowanymi emulgatorami anionowymi są laurylosiarczan sodu i dodecylobenzenosulfonian sodu. Sole czwartorzędowe takie jak bromek heksadecylotrimetyloamoniowy pełnią rolę emulgatorów kationowych. Amfoteryczne środki powierzchniowo-czynne (zwitterjonowe) posiadają właściwości zarówno anionowe jak i kationowe w zależności od pH roztworu, w którym się znajdują. Przykładem niejonowych surfaktantów są estry gliceryny i kwasów tłuszczowych. W procesie polimeryzacji emulsyjnej najczęściej stosowane są emulgatory anionowe, ponieważ dzięki mechanizmowi elektrostatycznego odpychania tworzą stabilne micelle i stabilizują cząstki powstałego lateksu. Natomiast ich stabilność może być zachwiana poprzez dodatek elektrolitów do emulsji oraz są wrażliwe na cykle rozmrażania i zamrażania. Ponadto nie mogą być stosowane do produkcji lateksów o dużej zawartości suchej masy (powyżej 40%). Zastosowanie niejonowych surfaktantów rozwiązuje te problemy, dodatkowo emulgatory kationowe zwiększają stabilność lateksu w obecności elektrolitów. Z tego względu są one łączone z emulgatorami anionowymi, w wyniku takiego połączenia uzyskuje się synergiczne działanie obu surfaktantów, czyli większą kontrolę rozmiaru cząstek polimeru i większą stabilność koloidalną ⁶⁷.

Jako inicjatory polimeryzacji emulsyjnej stosuje się związki rozpuszczalne w wodzie lub w monomerze. Polimeryzacja inicjowana jest przez wolne rodniki, które mogą powstawać na drodze termicznego rozkładu lub reakcji redoks. Zaliczamy tutaj:

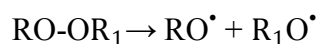
- a. Nadsiarczany



- b. Nadtlenek wodoru



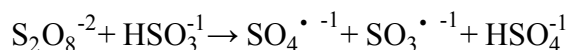
- c. Nadtlenki organiczne



- d. Azo związki



- e. Układ nadsiarczan-wodorosiarczan



Najczęściej stosuje się inicjatory rozpuszczalne w wodzie: nadsiarczany sodu, potasu i amonu. Jon nadsiarczany rozkłada się w fazie wodnej pod wpływem temperatury na dwa rodnikowe aniony, które są zdolne do zainicjowania polimeryzacji rodnikowej. Nadtlenek wodoru i nadtlenki organiczne, również należą do grupy inicjatorów termicznego rozkładu. Są one zarówno rozpuszczalne w wodzie jak i w fazie organicznej (monomerze). Poza termicznym rozkładem, rodnikoaniony mogą powstawać na drodze reakcji redoks. Inicjatorem jest układ złożony z utleniacza (np. nadtlenek wodoru) i reduktora (sole żelaza lub miedzi) ⁵⁵. Inicjatory termiczne wykazują stabilność w temperaturze pokojowej, natomiast rozkładają się z określoną szybkością (k_d) w zakresie temperatur prowadzenia reakcji polimeryzacji. Najważniejszym wskaźnikiem opisującym aktywność inicjatorów termicznych jest czas połowicznego rozpadu ($\tau_{1/2}$). Jest to czas, w którym stężenie inicjatora w danej temperaturze zmniejsza się o połowę. Jego wartość, podobnie jak szybkość rozkładu inicjatora, zależy od temperatury reakcji i stosowanego rozpuszczalnika. Wartość $\tau_{1/2}$ dla danej temperatury i rozpuszczalnika jest kryterium doboru odpowiedniego inicjatora do reakcji polimeryzacji. Zazwyczaj inicjatory termiczne stosuje się w zakresie temperatur 70-90 °C, ponieważ ich czas połowicznego rozpadu jest w tym przedziale relatywnie długi.

Tabela 3 Wartości stałych szybkości rozkładu i temperatury dla czasu połowicznego zaniku równemu 10h ⁶⁸.

Inicjator	Rozpuszczalnik	T [°C]	$k_d[s^{-1}]$	T $\tau_{1/2}=10h$ [°C]
Nadtlenek benzoilu	benzen	60	2.0×10^{-6}	70
		78	2.3×10^{-5}	
		100	5.0×10^{-4}	
Azobisisobutyronitryl (AIBN)	benzen	50	2.2×10^{-6}	65
		70	3.2×10^{-5}	
		100	1.5×10^{-3}	
Nadsiarczan potasu	woda	80	6.9×10^{-5}	60
	0,1 M NaOH	50	9.5×10^{-7}	70
		60	3.2×10^{-6}	
		80	9.2×10^{-5}	
		90	3.5×10^{-4}	

Dodatkowo, inicjatory termiczne są w stanie wytworzyć wystarczającą ilość wolnych rodników w czasie kiedy stężenie monomeru jest względnie wysokie. Wraz ze zmniejszeniem stężenia monomeru spada ilość wolnych rodników, w kolejnych etapach polimeryzacji jest ich na tyle mało, że w końcowym lateksie uzyskuje się zbyt duże stężenie nieprzereagowanego monomeru. Z tego powodu w przemyśle coraz częściej stosuje się inicjatory redoks, które eliminują ten problem i końcowy produkt spełnia wymagania rynkowe pod względem zawartości nieprzereagowanych monomerów, których ilość nie powinna przekraczać 0,1%.

Ponadto, jak już wspomniano, mikrostruktura wyjściowego polimeru silnie zależy od temperatury prowadzenia procesu. Przebieg reakcji w niższych temperaturach ma charakter bardziej stereospecyficzny. Wykazano, że taktyczność polimetakrylanów zależy w dużym stopniu od temperatury reakcji, im niższa temperatura tym wyższa syndiotaktyczność łańcucha polimerowego. Udział struktur syndiotaktycznych maleje gdy reakcja polimeryzacji jest prowadzona w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia wyjściowego polimeru. Ponadto taktyczność łańcucha zależy również od struktury wyjściowego monomeru. Wykazano, że polimeryzacja monomerów metakrylowych posiadających bardziej obszerną grupę boczną skutkuje otrzymaniem polimerów o większej dominacji struktur syndiotaktycznych.⁶⁹

Z tego względu że polimeryzacja emulsyjna zachodzi zgodnie z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej, wszystkie zależności dotyczące taktyczności łańcucha wspomniane w poprzednim rozdziale odnoszą się również do tej metody polimeryzacji. Na jej drodze otrzymujemy łańcuchy polimerowe o dominującej strukturze syndiotaktycznej. Badania nad polimeryzacją emulsyjną skupiają się głównie na uzyskaniu określonych makroskopowych właściwościami polimerów tj. masy molowej, wielkości i ilości cząstek lateksu, natomiast jest niewiele badań nad mikrostrukturą łańcucha polimerów otrzymywanych w wyniku polimeryzacji emulsyjnej.

Chao-Jen Chung i inni⁷⁰ w swojej pracy badali taktyczność próbek PMMA otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej uwzględniając różne warunki inicjowania reakcji, różny stopień przereagowania, początkowy rozmiar miceli i rodzaj emulgatora. Wykazali, że na taktyczność polimeru nie wpływa rozpuszczalnik, wielkość miceli ani też rodzaj zastosowanego emulgatora. Natomiast wpływa temperatura i metoda prowadzenia reakcji. Większy udział sekwencji syndiotaktycznych w łańcuchu otrzymali na drodze polimeryzacji emulsyjnej niż w masie. Ponadto wykazali, że stereoregularność maleje

wraz ze wzrostem konwersji monomeru, czyli za stereochemię odpowiada pierwszy etap polimeryzacji, w którym micidele przekształcają się w cząsteczki polimeru.

Quang-Tho Pham⁷¹ i inni porównali skład i rozkład sekwencji kopolimeru octanu winylu z akrylanem butylu otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej przy czym zastosowali oni różne techniki dozowania monomerów w trakcie procesu polimeryzacji. W pierwszym przypadku wykorzystali metodę wsadową (batch), która polega na tym, że do reaktora przed rozpoczęciem reakcji wprowadza się na raz wszystkie składniki, poza inicjatorem. Natomiast druga metoda opiera się na dozowaniu mieszaniny monomerów ze stałym natężeniem przepływu do reaktora, w którym znajduje się woda, emulgator oraz inicjator. W obu przypadkach proces polimeryzacji był prowadzony do wysokiego stopnia konwersji (95-100%). Na podstawie danych z analizy widm ^1H i ^{13}C NMR wykazali oni, że kopolimer otrzymany w procesie wsadowym wykazywał charakter heterogeniczny, czyli posiadał duży udział sekwencji utworzonych z samego octanu butylu, co można wytłumaczyć dużą różnicą w wartościach współczynników reaktywności pomiędzy monomerami, a w konsekwencji szybszą konsumpcją akrylanu butylu. Natomiast dozowanie mieszaniny monomerów pozwoliło na otrzymanie kopolimeru statystycznego o charakterze homogenicznym.

Chen i inni⁷² przedstawili charakterystykę mikrostrukturalną kopolimerów gradientowych metakrylanu metylu i akrylanu butylu otrzymanych metodą polimeryzacji emulsyjnej. Na podstawie sygnału ^1H NMR grupy estrowej $-\text{OCH}_3$ dla próbek kopolimerów (rdzeń - *n*BuA, otoczka - MMA) o ułamku molowym (F_M) poniżej 50% stwierdzono czułość tego układu na efekty mikrostrukturalne, ale za pomocą rezonansu protonowego nie można było precyzyjnie przypisać sekwencji na poziomie triad. Dokładnej analizy dokonali oni na podstawie sygnału karbonylowego widma ^{13}C NMR, przypisując sygnały na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych w próbkach kopolimerów, w których otoczką był MMA, a rdzeniem *n*BuA. Ponadto zaobserwowali, że efekt konfiguracyjny wprowadza jedynie jednostka metakrylanu.

Do najważniejszych lateksów otrzymywanych na największą skalę należą kopolimery butadienowo-styrenowe, homopolimery octanu winylu oraz polimery akrylowe. Produkcja lateksów styrenowo-butadienowych obejmuje 37% całkowitej produkcji syntetycznych lateksów ⁷³, głównie są one stosowane do produkcji opon. Polimery akrylowe, w tym również kopolimery ze styrenem, stanowią kolejne 30 % światowej produkcji lateksów. Najczęściej stosowanymi tu monomerami są akrylany metylu-, etylu-, butylu- i 2-etyloheksylowy oraz metakrylan metylu, kwas akrylowy i metakrylowy. Otrzymywane homopolimery są stosowane m. in. jako materiały powłokotwórcze, kleje, laminaty. Zaletą tej grupy produktów jest trwałość, dobre wiązanie pigmentu oraz wytrzymałość. Natomiast poprzez kopolimeryzację w/w monomerów ze styrenem można w szerokim zakresie sterować temperaturą zeszklenia (T_g), minimalną temperaturą tworzenia filmu (MTTF) oraz właściwościami hydrofilowymi i hydrofobowymi gotowych produktów. Ze względu na kinetykę i technologię procesu polimeryzacja emulsyjna niesie ze sobą wiele korzyści. Jedną z najważniejszych zalet tego procesu jest możliwość zastosowania wody, która jest tanim, ekologicznym, niepalnym i nie posiadającym nieprzyjemnego zapachu medium reakcji. Ponadto, sama reakcja polimeryzacji emulsyjnej jest procesem relatywnie prostym technologicznie, na drodze którego możliwe jest otrzymanie polimeru o dużych masach cząsteczkowych i dużym stopniu przereagowania. Dodatkowo należy nadmienić, że lepkość lateksu nie zależy od masy cząsteczkowej, dzięki czemu można otrzymać emulsję o dużej zawartości suchej masy a niskiej lepkości, co jest niemożliwe do uzyskania na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze. Metoda ta zapewnia również lepszą kontrolę temperatury w trakcie reakcji polimeryzacji, dzięki niskiej lepkości emulsji jest możliwa szybka wymiana ciepła. Tak jak i każda metoda również polimeryzacja emulsyjna, pomimo wielu zalet posiada również wady, do najważniejszych należy obecność emulgatora w wyjściowym polimerze, która może wpływać ujemnie na jego właściwości. Proces komplikuje również etap wydzielania polimeru z dyspersji, na który składają się dodatkowe operacje.

Należy również wspomnieć, że otrzymanie niektórych produktów z dyspersji polimerowych takich jak farby, kleje, lakiery wymaga otrzymania powłoki poprzez usunięcie wody z gotowej dyspersji, dzięki czemu lateks przekształca się w polimerowy film. Powstawanie filmu z dyspersji składa się z trzech głównych etapów: w pierwszym etapie z powodu odparowywania wody cząstki polimeru zbliżają się do siebie. W drugim etapie, gdy odparuje większa ilość wody, powstaje jednolita powłoka, która jeszcze nie posiada wystarczającej wytrzymałości mechanicznej. W ostatnim etapie powstaje stabilny

wytrzymały mechanicznie film. W wielu aplikacjach to właśnie ten etap tworzenia powłoki jest kluczowy, temperatura aplikacji danego produktu powinna być wyższa od minimalnej temperatury tworzenia filmu (MTTF), która zazwyczaj przybiera wartość bliską temperatury zeszklenia (T_g).⁷⁴

5.3. Polimeryzacja anionowa

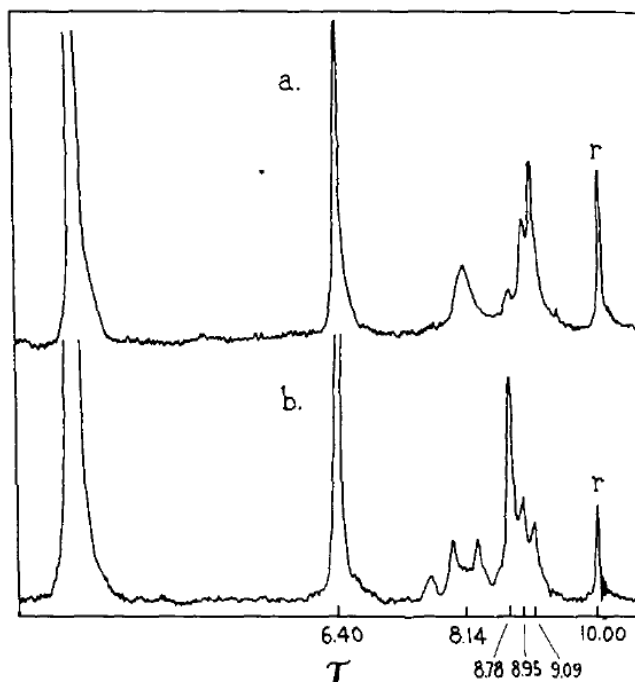
Polimeryzację mogą inicjować nie tylko rodniki ale również jony – zarówno kationy jak i aniony. Podstawą polimeryzacji jonowej monomerów winylowych, czyli również monomerów akrylowych, jest homolityczna dyslokacja elektronów π wiązania nienasyconego. Ze względu na znak elektrycznego ładunku znajdującego się u czoła rosnącego makrojonu możemy podzielić tego typu polimeryzację na anionową oraz kationową. Gdy na początku rosnącego łańcucha znajduje się ładunek ujemny mówimy o polimeryzacji anionowej, natomiast, gdy ładunek dodatni to o polimeryzacji kationowej.⁷⁵ Tak jak polimeryzacja rodnikowa, polimeryzacja jonowa jest procesem łańcuchowym, składa się z trzech podstawowych procesów: inicjowania, wzrostu łańcucha i zakańczania. Inicjatorami polimeryzacji anionowej są zazwyczaj metale alkaliczne (lit, sód, potas), związki litoorganiczne np. *n*-butylolit oraz jony obojnacze metali alkalicznych z aromatycznymi związkami organicznymi np. benzylosód. Polimeryzację anionową, w której jako inicjatory stosuje się związki metaloorganiczne prowadzi się w rozpuszczalniku, stosując węglowodory alifatyczne oraz aromatyczne (heksan, heptan, benzen, toluen) czy cykliczne etery (THF, 1,4-dioksan). Polarność oraz zdolność do solwatacji stosowanych rozpuszczalników (mediów) ma decydujący wpływ na kierunek polimeryzacji oraz na strukturę wyjściowego łańcucha polimeru. Stereochemia polimeryzacji anionowej monomerów winylowych, w tym metakrylowych zależy od budowy przeciwjonu, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury reakcji. Stosując ten sam inicjator np. *n*-butylolit, ale różny rozpuszczalnik, możemy otrzymać łańcuch o przeciwnej konfiguracji. Polimeryzacja metakrylanów alkilowych w toluenie prowadzi do polimeru, w którym łańcuch ma dominującą strukturę syndiotaktyczną, natomiast zastosowanie niepolarnego rozpuszczalnika, np. heksanu jako medium polimeryzacji prowadzi do uzyskania polimeru, w którym łańcuch jest zdominowany przez przeciwną konfigurację czyli izotaktyczną (68-99% *mm*). Dodatkowo zaobserwowano, że udział struktur izotaktycznych zależy od budowy monomeru metakrylowego. Jeśli monomer posiada więcej podstawników w grupie estrowej, czyli powoduje większą zawadę przestrzenną to powstaje polimer o większej dominacji struktur izotaktycznych. Tą samą zależność zaobserwowano przy zastosowaniu inicjatorów alkilowych z jonem sodu, natomiast obecność jonu cezu czy potasu w inicjatorze, wpływa na powstawanie łańcucha z większym udziałem diad racemicznych. Polimeryzację anionową zazwyczaj przeprowadza się w temperaturze poniżej 20°C. Podniesienie temperatury reakcji zwiększa

szybkość procesu polimeryzacji natomiast na ogół wpływa na zmniejszenie taktyczności uzyskanego łańcucha ⁷⁶. Poprzez wybór odpowiedniego rozpuszczalnika i inicjatora można kontrolować przebieg polimeryzacji anionowej, uzyskując wysoki stopień syndiotaktyczności łańcucha polimerowego. Niemniej jednak masa cząsteczkowa wyjściowego polimeru jest relatywnie niska, ponadto proces ten wymaga wysokiej czystości używanych reagentów. Dla monomerów metakrylowych i akrylowych w polimeryzacji tego typu występują reakcje uboczne. Jedną z reakcji ubocznych jest powstawanie metanolanu litu, w wyniku czego tylko część inicjatora jest przekształcona w karboanionowe centrum propagacji. Zachodzące reakcje uboczne można ograniczyć prowadząc polimeryzację w bardzo niskiej temperaturze $< -75^{\circ}\text{C}$ w polarnych rozpuszczalnikach wobec dużego przeciwjonu (Cs^+). W tych warunkach polimeryzacja anionowa metakrylanów i akrylanów przebiega w sposób zbliżony do polimeryzacji żyjącej ¹⁷.

6. Przegląd literaturowy badań NMR polimerów metakrylowo-akrylowych

Przedstawiony przegląd literaturowy skupia się na publikacjach, które są najbardziej interesujące z punktu widzenia badanych w niniejszej pracy homopolimerów akrylowych: poli(metakrylanu metylu), poli(metakrylanu *tert*-butylu), poli(akrylanu *n*-butylu), poli(akrylanu *tert*-butylu), poli(akrylanu izobutylu) i poli(akrylanu *sec*-butylu), oraz odpowiadających im kopolimerów.

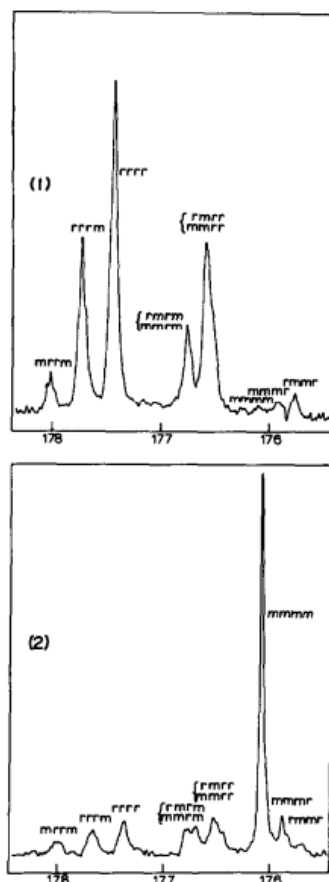
Pierwszym polimerem badanym pod kątem mikrostruktury łańcucha był poli(metakrylan metylu), PMMA. Bovey i Thiers²² w widmach ^1H NMR zaobserwowali różnice w taktyczności próbek tego homopolimeru otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej inicjowanej nadtlakiem benzoilu oraz polimeryzacji anionowej inicjowanej *n*-butylolitem (Rysunek 6).



Rysunek 6 Zestawienie widm ^1H NMR poli(metakrylanu metylu) syndiotaktycznego (a), izotaktycznego (b)²².

Dla protonów metylenowych $\beta\text{-CH}_2$ zaobserwowali oni wyraźne różnice pomiędzy badanymi próbkami: pojedynczy sygnał dla próbki syntezowanej rodnikowo oraz kwartet dla polimeryzacji anionowej. Dzięki temu mogli oni przypisać równocenne protony w singiecie do struktury racemicznej i wyjaśnić równocенność protonów diady mezo dających rozszczepienie na kwartet. W ten sposób, pokazali, że na podstawie widma NMR

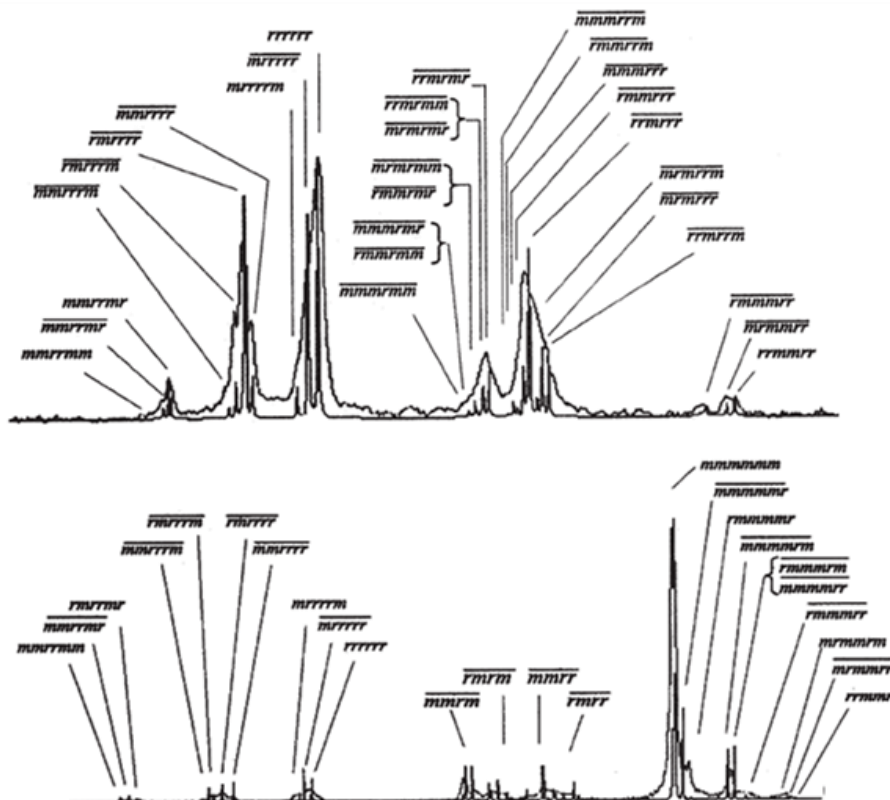
można jednoznacznie zidentyfikować i rozróżnić łańcuch izotaktyczny od syndiotaktycznego. Ponadto, przy stosunkowo niskiej częstotliwości spektrometru (40 MHz) na widmie ^1H NMR badaczom udało się zaobserwować triady sygnału $\alpha\text{-CH}_3$, które wyraźnie różniły się w zależności od zastosowanej metody polimeryzacji. To właśnie ta praca zapoczątkowała zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego do badań struktury łańcucha polimerowego. Od tego czasu nastąpił ogromny rozwój w tej dziedzinie badań i z biegiem czasu pojawiały się nowe prace, w których stosowano spektrometry pracujące przy większej częstotliwości, tym samym obserwując dłuższe sekwencje łańcucha. Do badań zaczęto wykorzystywać również widma ^{13}C NMR z odsprzęganiem protonów, z których można było uzyskać zdecydowanie więcej czytelnych informacji ze względu na brak sprzężeń spinowo-spinowych ^{77, 78, 79, 80}. Stosując technikę ^{13}C NMR Reynolds i inni ⁸¹ potwierdzili obserwacje Boveya i Tiersa, analizując widma PMMA o przeciwnej taktyczności i przypisując w sygnale karbonylowym sekwencje konfiguracyjne na poziomie pentad (Rysunek 7).



Rysunek 7 Zestawienie widm ^{13}C NMR sygnału karbonylowego poli(metakrylanu metylu) syndiotaktycznego (a), izotaktycznego (b), wraz z przypisaniem sekwencji na poziomie pentad ⁸¹.

Ferguson⁸² również przeprowadził analizę mikrostrukturalną PMMA o różnej taktyczności łańcucha. Z tą jednak różnicą, że analizę sygnałów karbonylowych i α -metylowych widm ^{13}C NMR uzupełnił o symulację komputerową. W swojej pracy zastosował program komputerowy wykorzystujący dekonwolucję. Jednak jego analiza pozwoliła jedynie częściowo przypisując sekwencje na poziomie pentad/heptad konfiguracyjnych.

Jednak najbardziej szczegółowa analiza PMMA została przeprowadzona przez zespół Matlengiewicza. W jednej z prac dla sygnału karbonyłowego przypisano sekwencje w syndiotaktycznym łańcuchu PMMA na poziomie heptad konfiguracyjnych. Następnie rozkład sekwencji porównano ze statystyką Bernoulliego i Markowa I rzędu⁸³. W kolejnej pracy⁴⁶ ci sami badacze porównali ze sobą sygnały karbonyłowe widm ¹³C NMR syndiotaktycznego i izotaktycznego PMMA. Rozkład sekwencji w każdym przypadku obliczyli w oparciu o statystykę Markowa I i II-ego rzędu, natomiast na podstawie metody inkrementalnej wyznaczyli wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych. Również w tym przypadku do potwierdzenia przypisania sekwencji konfiguracyjnych została wykorzystana symulacja komputerowa widma (Rysunek 8).

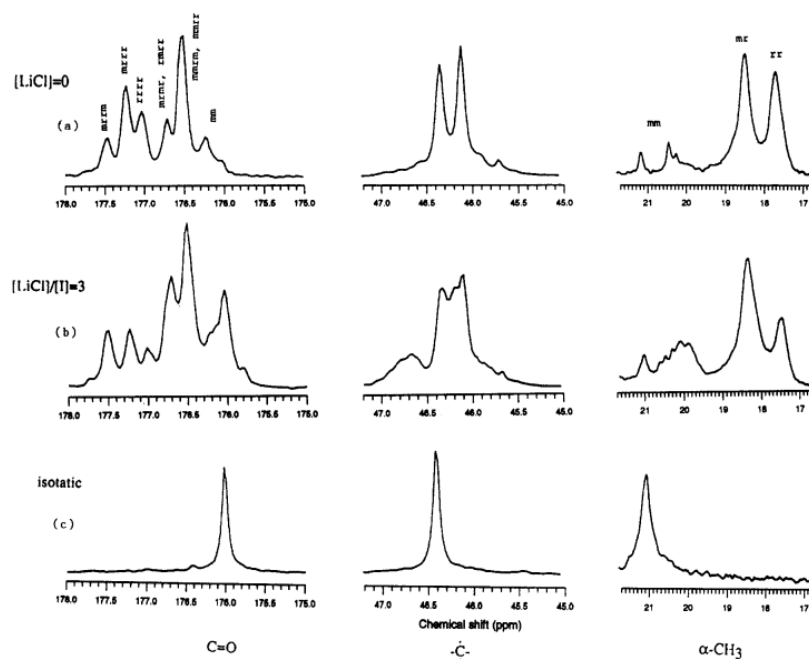


Rysunek 8 Symulacja sygnału karbonylowego w widmach ^{13}C NMR poli(metakrylanu metylu) (a) syndiotaktycznego, (b) izotaktycznego, wraz z przypisaniem sekwencji na poziomie heptad ⁸³.

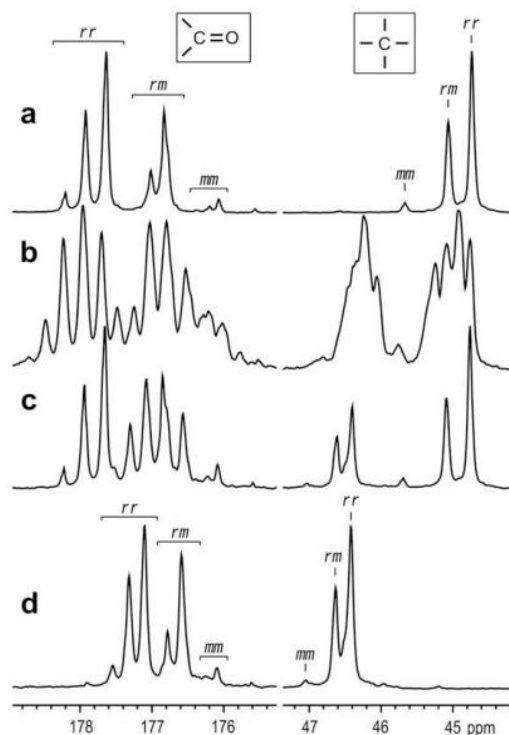
Do analizy mikrostruktury łańcucha można również wykorzystać technikę dwuwymiarową NMR. Brar i inni⁸⁴ do scharakteryzowania sygnału karbonylowego PMMA wykorzystali kombinację technik jedno i dwuwymiarowych (HSQC, TOSCY i HMBC). W widmach 2D NMR przypisali sekwencje w sygnale karbonylowym na poziomie pentad oraz na poziomie tetrad konfiguracyjnych w sygnale metylenowym.

Drugim badanym w pracy homopolimerem metakrylowym jest poli(metakrylan *tert*-butylu). Mikrostruktura łańcucha tego homopolimeru w przeciwieństwie do PMMA nie została szczegółowo przebadana. Badania ograniczają się jedynie do porównania z mikrostrukturą PMMA i przypisania sekwencji nieparzystych na poziomie triad/pentad. W swojej pracy Varshney i inni⁸⁵ badali wpływ LiCl na polimeryzację anionową metakrylanu *tert*-butylu. Wykazali oni, że wraz ze wzrostem ilości zastosowanego LiCl wzrasta szybkość reakcji polimeryzacji oraz udział sekwencji izotaktycznych w łańcuchu polimerowym. Różnice w taktyczności łańcucha porównali dla trzech próbek P*t*BuMA otrzymanego: na drodze polimeryzacji anionowej w THF z użyciem i bez zastosowania LiCl oraz na drodze polimeryzacji anionowej przeprowadzonej w toluenie. Zestawiając ze sobą widma ¹³C NMR sygnałów: α -CH₃, α -C i C=O porównali różnice w taktyczności otrzymanych łańcuchów. Natomiast w oparciu o dane literaturowe przypisali sekwencje konfiguracyjne w sygnale karbonylowym na poziomie pentad i w sygnale metylenowym na poziomie triad, porównując otrzymane widma P*t*BuMA z widmami PMMA (Rysunek 9).

Natomiast Ute i inni⁸⁶ w swojej publikacji otrzymali kopolimery metakrylanu metylu z metakrylanem *tert*-butylu, homopolimery obu metakrylanów oraz ich blendy. Przy zastosowaniu analizy wielu zmiennych MVA (ang. Multivariate Analysis) dokonali przypisania sekwencji na poziomie pentad w sygnałach karbonylowych widm ¹³C NMR PMMA i P*t*BuMA (Rysunek 10).

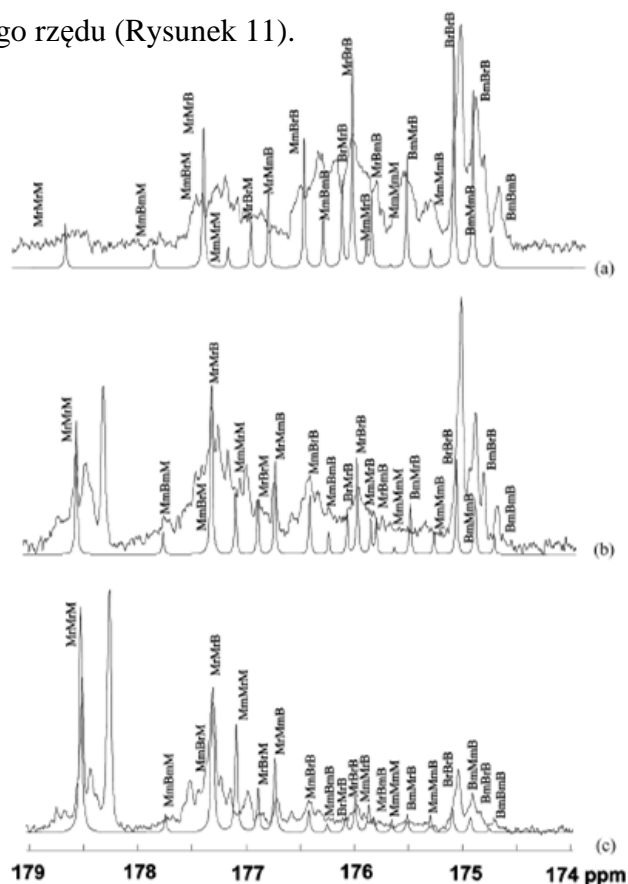


Rysunek 9 Zestawienie obszarów karbonylowych, metylowych i metinowych PtBuMA otrzymanego na drodze: polimeryzacji anionowej przeprowadzonej w THF bez zastosowania LiCl ($[LiCl]=0$) (a) i z użyciem LiCl ($[LiCl]/[I]=3$) (b) oraz w wyniku polimeryzacji anionowej przeprowadzonej w toluenie (c) ⁸⁵.



Rysunek 10 Widma ^{13}C NMR sygnałów karbonylowych i metinowych a) PMMA, b) poli(MMA-ko-tBuMA), c) blendy homopolimerów, d) PtBuMA ⁸⁶.

Zdecydowanie więcej publikacji pojawiło się na temat badanych w pracy homopolimerów akrylanów butylu, szczególnie poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(akrylanu *tert*-butylu). Publikacje przedstawiają mikrostrukturę samych homopolimerów jak i różnych układów kopolimerowych. Bujak i inni⁴⁸ przedstawili szczegółową charakterystykę mikrostrukturalną homopolimeru akrylanu *n*-butylu. W pracy porównano rozszczepienia mikrostrukturalne w sygnale karbonylowym widm ¹³C NMR w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika deuterowanego (C₆D₆, CDCl₃, aceton-d₆). W obszarze karbonylowym zarejestrowanym w C₆D₆ zaobserwowano najwięcej rozszczepień, jednak linie na widmie w dużym stopniu nakładały się na siebie i nie występowały w postaci uporządkowanego układu kolejnych triad. Natomiast obszar karbonylowy w widmie zarejestrowanym w deuterowanym acetonie prezentował mniej rozszczepień, ale linie były zdecydowanie lepiej odseparowane od siebie i dla tego widma przeprowadzono szczegółową analizę. Poprawność analizy potwierdzono poprzez symulację sygnału karbonylowego na poziomie pentad konfiguracyjnych w oparciu o statystykę Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 11).



Rysunek 11 Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/*n*BuA na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych z wykorzystaniem statystyki Bernoulliego, szerokość poławkowa pików 2 Hz, F_M : 0,35 (a), 0,58 (b), i 0,75 (c)⁴⁸.

Brar i współpracownicy ⁸⁷ określili mikrostrukturę kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu, otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). Zaobserwowali czułość sygnału karbonylowego i metylenowego z łańcucha głównego na efekty konfiguracyjno-kompozycyjne. Ponadto przypisali poszczególne sekwencje konfiguracyjno-kompozycyjne wykorzystując techniki dwuwymiarowe (HSQC, TOCSY i HMBC).

Ten sam kopolimer został także scharakteryzowany z wykorzystaniem klasycznej spektroskopii ¹³C NMR. De la Fuente i inni ⁸⁸ otrzymali kopolimer PMMA/*n*BuA na drodze polimeryzacji ATRP. Jednak w tym przypadku analiza ograniczyła się jedynie do przypisania sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych na poziomie triad sygnału karbonylowego.

Ostatecznie najbardziej szczegółową analizę tego kopolimeru przeprowadził Bujak i inni ⁸⁹. Na podstawie widm 100 MHz ¹³C NMR zarejestrowanych w deuterowanym acetonie przeprowadzono analizę sygnału karbonylowego i metylenowego z łańcucha głównego. Przypisanie triad i wybranych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych sygnału karbonylowego zostało zweryfikowane poprzez symulacje widma. Dla jednostek metakrylanu metylu zaobserwowano efekty konfiguracyjne na poziomie pentad natomiast dla jednostek akrylanu *n*-butylu na poziomie triad. Dla sygnału węgla β -CH₂ kopolimeru PMMA/*n*BuA dokonano analizy mikrostrukturalnej przypisując rozszczepienia linii sekwencjom na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przypisanie również potwierdzono na drodze komputerowej symulacji widma. Na podstawie analizy sygnału β -CH₂ wykazano, że dla jednostek akrylanowych efekty konfiguracyjne nie zależą od rodzaju grupy estrowej. Zarówno dla sygnału karbonylowego jak i metylenowego intensywność linii w widmach symulowanych obliczono w oparciu o statystykę Bernoulliego, natomiast wartości przesunięć chemicznych sekwencji obliczono inkrementalnie.

Bujak i inni ⁴⁹ przedstawili również szczegółową charakterystykę mikrostrukturalną homopolimeru drugiego akrylanu butylowego, poli(akrylanu *tert*-butylu). Próbki tego homopolimeru otrzymano na drodze polimeryzacji anionowej z użyciem *n*-butylolitu, jako inicjatora reakcji oraz w wyniku polimeryzacji rodnikowej gdzie inicjatorem reakcji był AIBN. Dla otrzymanych próbek zarejestrowano widma 100 MHz ¹³C NMR w różnych rozpuszczalnikach: CDCl₃, CD₃COCD₃ i C₆D₆. Sygnały karbonyłowe obu próbek zarejestrowane w C₆D₆ wykazały więcej rozszczepień niż w CDCl₃, natomiast najmniejszą

ilość rozszczepień zaobserwowano dla widma zarejestrowanego w CD_3COCD_3 . Dlatego analizę sygnału karbonylowego przeprowadzono na podstawie widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych w CDCl_3 i C_6D_6 . Zarówno dla sygnału karbonylowego próbki syndio i izotaktycznej przypisano sekwencje na poziomie pentad konfiguracyjnych wykorzystując statystykę Markowa I rzędu. Tak jak w poprzednich pracach poprawność analizy zweryfikowano poprzez symulację obszaru karbonylowego w środowisku matematycznym MATLAB® (*MathWorks, Inc.*) porównując otrzymane wyniki z danymi eksperymentalnymi.

Natomiast Suchoparek i inni³⁵ wykorzystali kombinację technik jedno i dwuwymiarowych do analizy tego samego homopolimeru, poli(akrylanu *tert*-butylu). Otrzymali dwie próbki PtBuA na drodze polimeryzacji z przeniesieniem grupy oraz polimeryzacji anionowej. Uzyskane łańcuchy homopolimerów różniły się taktycznością. Na drodze polimeryzacji anionowej otrzymano łańcuch o większej dominacji struktur izotaktycznych, natomiast stosując polimeryzację z przeniesieniem grupy otrzymano polimer ataktyczny. Analizie poddano dwa sygnały metinowy, $\alpha\text{-CH}$, oraz metylenowy z łańcucha głównego, $\beta\text{-CH}_2$. Wartości udziałów triad uzyskano dla sygnału metinowego analizując widmo ^{13}C NMR zarejestrowane w CDCl_3 . Natomiast przypisanie sekwencji na poziomie triad w sygnale metylenowym było możliwe poprzez wykorzystanie techniki HETCOR.

Madruga i współpracownicy⁹⁰ w swojej pracy przeprowadzili szereg kopolimeryzacji metakrylanu 2-hydroksyetylu z akrylanem *tert*-butylu i wyznaczyli współczynniki reaktywności dla tego układu komonomerów wykorzystując metodę Mayo-Lewisa. Przypisanie rozkładu sekwencji na poziomie triad w widmach ^1H NMR dla sygnału $\alpha\text{-CH}_3$ tego kopolimeru pozwoliło z jednej strony potwierdzić poprawność metody wyznaczenia współczynników reaktywności oraz z drugiej strony określić konfiguracje stereochemiczne w badanym kopolimerze. Rozkład sekwencji w kopolimerze metakrylanu 2-hydroksyetylu z akrylanem *tert*-butylu porównano z rozkładem Bernoulliego potwierdzając w ten sposób poprawność analizy.

Kolejnym poliakrylanem butylu jest poli(akrylan izobutylu), informacje na temat jego mikrostruktury pojawiły się jedynie w dwóch publikacjach. Dhal i inni⁹¹ scharakteryzowali rozkład sekwencji dwóch kopolimerów metakrylanu glicydu z akrylanem izobutylu i akrylanem *n*-butylu oraz odpowiednich homopolimerów. W widmach ^{13}C NMR sygnału karbonylowego badanych homopolimerów zaobserwowali efekty konfiguracyjne jedynie dla poli(metakrylanu glicydu), przypisując sygnałom

sekwencje na poziomie pentad. Natomiast dla poli(akrylanu izobutyłu) i poli(akrylanu *n*-butyłu) byli w stanie przypisać sekwencje na poziomie diad w sygnale metylenowym. Analiza sygnału karbonylowego obu kopolimerów dostarczyła informacji jedynie na poziomie triad. Rozkład sekwencji, zarówno w homopolimerach jak i kopolimerach, został przypisany zgodnie ze statystyką Bernoulliego.

Brosse i współpracownicy⁹² zbadali m.in. mikrostrukturę kopolimerów metakrylanu metyłu z akrylanem izobutyłu i *n*-butyłu. Badacze otrzymali próbki kopolimerów na drodze polimeryzacji rodnikowej inicjowanej promieniowaniem UV. Otrzymane łańcuchy polimerowe posiadały dominujący udział struktur syndiotaktycznych. Analiza mikrostrukturalna opierała się jedynie na sygnale grupy estrowej metakrylanu metyłu widm ¹H NMR. Określenie rozkładu sekwencji jednostek metakrylanu w badanych kopolimerach możliwe było jedynie na poziomie triad konfiguracyjnych.

Natomiast na temat mikrostruktury poli(akrylanu *sec*-butyłu) nie pojawiły się żadne publikacje.

Na podstawie przedstawionego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że (ko)polimery akrylowe są szeroko badane pod kątem mikrostruktury łańcucha polimerowego. Jednak w większości przypadków dla poszczególnych (ko)polimerów informacje ograniczają się do przypisania sekwencji na poziomie diad, triad i rzadko pentad. Najbardziej szczegółową analizę przeprowadził Bujak dla dwóch homopolimerów akrylowych *PnBuA* i *PtBuA* i ich kopolimerów z metakrylanem metyłu. Przy czym charakterystyka mikrostrukturalna homopolimerów ograniczyła się do analizy obszaru karbonylowego. Natomiast mikrostruktura pozostałych dwóch poliakrylanów butyłu: *PiBuA* i *PsBuA* nie została dotąd szczegółowo przebadana. Dla *PiBuA* przypisano jedynie sekwencje na poziomie diad dla sygnału metylenowego⁹¹, a na temat *PsBuA* nie ma żadnych dostępnych danych literaturowych. Dlatego w niniejszej pracy podjęto się charakterystyki mikrostrukturalnej dwóch dotąd niebadanych poliakrylanów butyłu oraz porównania mikrostruktury wszystkich poliakrylanów butyłu na podstawie obszaru metylenowego, β -CH₂. Szczegółowa charakterystyka mikrostrukturalna obu wymienionych wyżej homopolimerów jest niezbędna do dalszych badań kopolimerów zawierających te akrylany. Jeśli chodzi o homopolimery metakrylowe to poli(metakrylan metyłu) został dokładnie przebadany pod kątem mikrostruktury łańcucha, natomiast w przypadku poli(metakrylanu *tert*-butyłu) wymagana jest dokładniejsza analiza, ponieważ

mikrostruktura łańcucha tego homopolimeru nie została szczegółowo zbadana, a na temat kopolimerów metakrylanu *tert*-butylu z akrylanami butylu nie ma żadnych dostępnych danych literaturowych. Przedstawiona przez Bujaka analiza kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu i *tert*-butylu jest bardzo szczegółowa. Ciekawym obiektem badań pozostają w dalszym ciągu kopolimery metakrylanu metylu z pozostałymi akrylanami butylu oraz odpowiednie kopolimery metakrylanu *tert*-butylu z akrylanami butylowymi.

II. Cel i zakres pracy

Celem pracy było określenie mikrostruktury wybranych homo- i kopolimerów metakrylowo-akrylowych przy zastosowaniu spektroskopii ^{13}C NMR. Do badań wybrano dwa homopolimery metakrylowe: metakrylanu metylu i metakrylanu *tert*-butylu, homopolimery czterech akrylanów butylu: *n*-butylu, *tert*-butylu, izobutylu, *sec*-butylu oraz ich kopolimery. Szczegółowej analizie mikrostrukturalnej zostały poddane sygnały węgla karbonylowych C=O, dostarczające informacji o sekwencjach nieparzystych, oraz sygnały węgla metylenowych $\beta\text{-CH}_2$ z głównego łańcucha, dostarczające informacji o sekwencjach parzystych. Natomiast pozostałe sygnały posłużyły jako źródło informacji uzupełniających.

Zakres pracy obejmował:

- ✓ syntezę odpowiednich homopolimerów o różnej konfiguracji łańcucha, z zastosowaniem polimeryzacji rodnikowej w roztworze i w emulsji oraz polimeryzacji anionowej.
- ✓ wyznaczenie współczynników reaktywności badanych komonomerów i syntezę odpowiednich kopolimerów o zróżnicowanym składzie.
- ✓ rejestrację widm ^1H i ^{13}C NMR otrzymanych próbek homo- i kopolimerów
- ✓ charakterystykę mikrostrukturalną otrzymanych łańcuchów polimerowych :
 - obliczanie rozkładu sekwencji konfiguracyjnych dla homopolimerów i konfiguracyjno-kompozycyjnych dla kopolimerów,
 - potwierdzenie poprawności analizy poprzez symulacje w środowisku matematycznym MATLAB® (*MathWorks. Inc.*) rozszczepień mikrostrukturalnych sygnałów widm ^{13}C NMR.

III. Badania własne

Przedmiotem badań w niniejszej pracy były dwa homopolimery metakrylowe: poli(metakrylan *tert*-butylu), *PtBuMA* i poli(metakrylan metylu), *PMMA*, cztery homopolimery akrylowe: poli(akrylan izobutylu), *PiBuA*, poli(akrylan *sec*-butylu), *PsBuA*, poli(akrylan *n*-butylu), *PnBuA*, poli(akrylan *tert*-butylu), *PtBuA*, oraz następujące kopolimery metakrylowo-akrylowe: metakrylanu metylu z akrylanem izobutylu, *PMMA/iBuA*, metakrylanu metylu z akrylanem *sec*-butylu, *PMMA/sBuA*, metakrylanu *tert*-butylu z akrylanem izobutylu, *PtBuMA/iBuA* oraz metakrylanu *tert*-butylu z akrylanem *n*-butylu, *PtBuMA/nBuA*. Do badań wybrano te właśnie układy ponieważ stanowią one alternatywę dla kopolimerów poli(metakrylanu metylu-*ko*-akrylanu butylu), które są powszechnie stosowane do produkcji materiałów powłokotwórczych. W części badawczej, w pierwszej kolejności przeprowadzono szczegółową analizę mikrostrukturalną homopolimerów, która była wstępem do pełnej charakterystyki odpowiednich kopolimerów metakrylowo-akrylowych.

Homopolimery, w których łańcuchy mają dominującą strukturę syndiotaktyczną otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej: w roztworze oraz w emulsji. Natomiast polimery, w których łańcuchy mają dominującą strukturę izotaktyczną otrzymano w wyniku polimeryzacji anionowej.

Kopolimery otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze, zatrzymując reakcje na niskim stopniu przereagowania. Otrzymano próbki kopolimerów o zróżnicowanym i z góry założonym składzie: w przybliżeniu równomolowym, 50/50, oraz dominującym udziale jednego z komonomerów, 25/75 i 75/25. Rzeczywisty skład kopolimerów został wyznaczony na podstawie widm ^1H NMR.

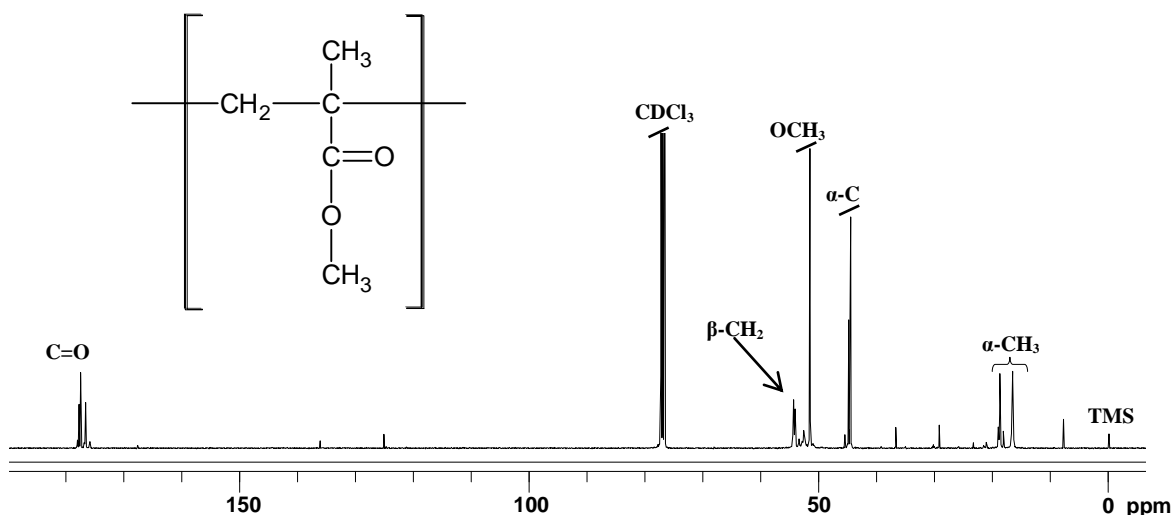
Analiza mikrostrukturalna kopolimerów opierała się na zestawieniu odpowiednich obszarów widm ^{13}C NMR i porównaniu różnic intensywności sygnałów z zastosowaną statystyką, co pozwoliło na precyzyjne przypisanie poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych w sygnale karbonylowym. W przypadku homopolimerów zastosowano podobną procedurę porównując ze sobą widma homopolimerów o przeciwnej konfiguracji, otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej i anionowej.

1. Homopolimery metakrylowe

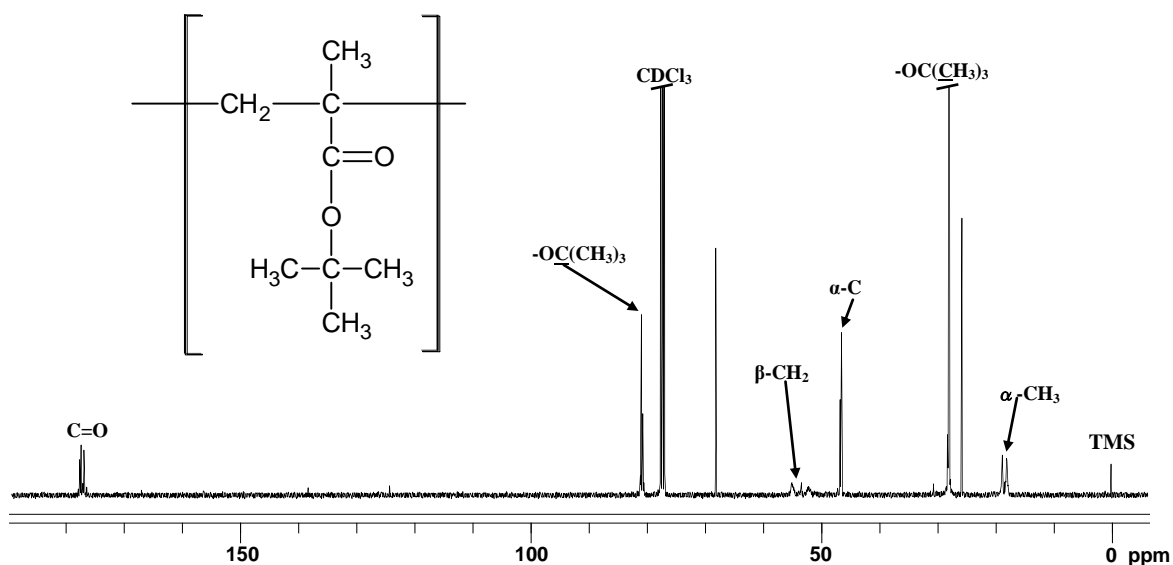
Zarówno poli(metakrylan metylu) (PMMA) jak i poli(metakrylan *tert*-butylu) (P*t*BuMA) otrzymano trzema różnymi metodami polimeryzacji: rodnikową w roztworze, emulsyjną oraz anionową. Polimeryzacja rodnikowa w roztworze oraz emulsji pozwoliła otrzymać łańcuchy polimerowe o dominującej strukturze syndiotaktycznej, natomiast w wyniku polimeryzacji anionowej otrzymane łańcuchy polimerowe posiadały dominujący udział struktur izotaktycznych. Jak już wspomniano, w przeciwieństwie do polimeryzacji jonowej, kontrola stereoselektywności w polimeryzacji rodnikowej jest utrudniona, głównie ze względu na płaską budowę atakującego rodnika, wynikającą z hybrydyzacji sp^2 , co uniemożliwia propagację stereospecyficzną. Ze względu na płaską strukturę centrum aktywnego, prawdopodobieństwo ataku monomeru z obu stron płaszczyzny wyznaczonej przez atomy węgla w łańcuchu i podstawniki przy ostatnim atomie węgla jest podobne i teoretycznie powinno się obserwować zbliżone udziały sekwencji racemicznej i mezo¹⁷. Jednak bardziej uprzywilejowana jest addycja prowadząca do powstania diady racemicznej i tendencja ta jest szczególnie wyraźna w przypadku estrów kwasu metakrylowego. Tymczasem w polimeryzacji anionowej to polarność oraz zdolność do solwatacji zastosowanego rozpuszczalnika ma decydujący wpływ na kierunek polimeryzacji oraz na strukturę wyjściowego łańcucha polimeru. Stosując ten sam inicjator, np. *n*-butylolit, ale różny rozpuszczalnik możemy otrzymać łańcuch o przeciwnej konfiguracji. Przy użyciu rozpuszczalnika niepolarnego, takiego jak heksan otrzymuje się polimery, w których łańcuch posiada dominujący udział struktur izotaktycznych. Mikrostruktura łańcucha poli(metakrylanu metylu) była już wszechstronnie badana, dlatego w niniejszej pracy pełnił on rolę układu modelowego, pozwalającego przetestować i zweryfikować stosowane metody analiz.

1.1 Analiza sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne w syndiotaktycznych łańcuchach PMMA i PtBuMA

Na widmach ^{13}C NMR PMMA (Rysunek 12) i PtBuMA (Rysunek 13) zarejestrowanych w chloroformie możemy wyróżnić następujące sygnały czułe na efekty mikrostrukturalne: $\alpha\text{-CH}_3$ (15,0 - 23,0 ppm), $\text{O-C-(CH}_3)_3$ (tylko dla PtBuMA przy 27,8 ppm), $-\alpha\text{-C}$ (44 - 47 ppm), $\beta\text{-CH}_2$ (52,0 - 55,0 ppm), sygnały grupy estrowej (PMMA przy 51,8 ppm dla O-CH_3 , PtBuMA w zakresie 80 – 81 ppm dla O-C-) oraz karbonylowej (176,0-179,0 ppm).

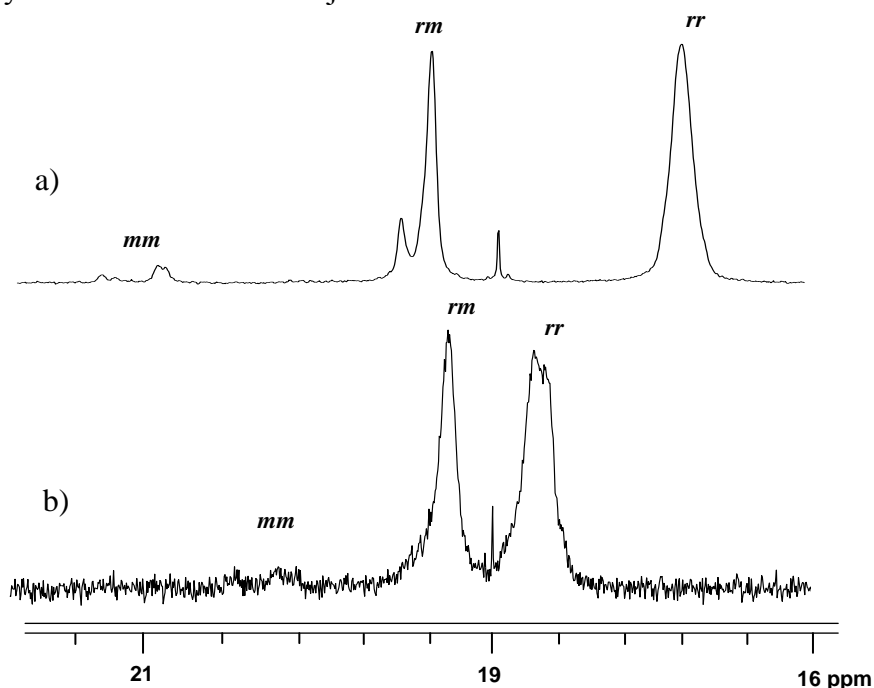


Rysunek 12 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR PMMA otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

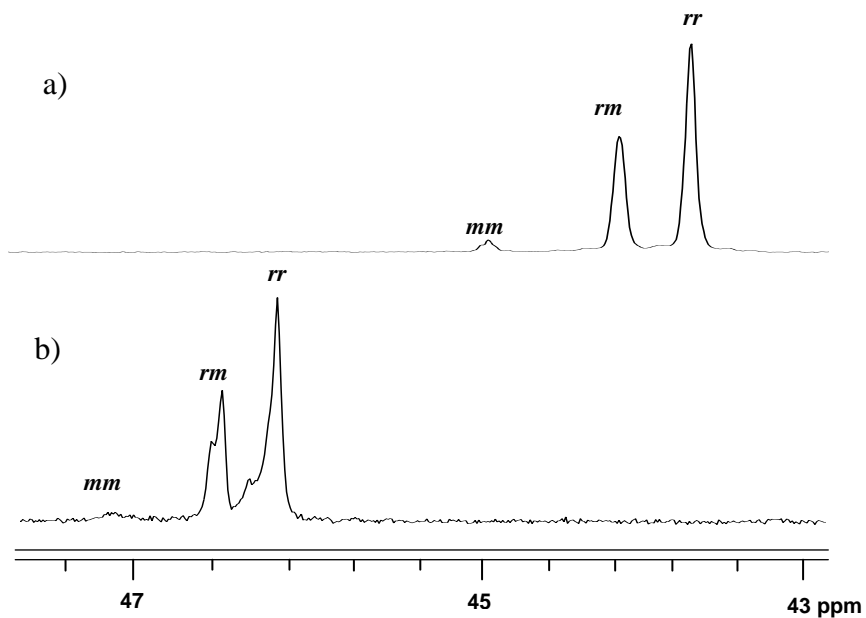


Rysunek 13 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR PtBuMA otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

Sygnały grup $\alpha\text{-CH}_3$ (Rysunek 14) oraz $\alpha\text{-C}$ (Rysunek 15) pochodzą od sekwencji nieparzystych, obserwujemy w nich rozszczepienie jedynie na poziomie triad konfiguracyjnych zarówno dla PMMA jak i PtBuMA.

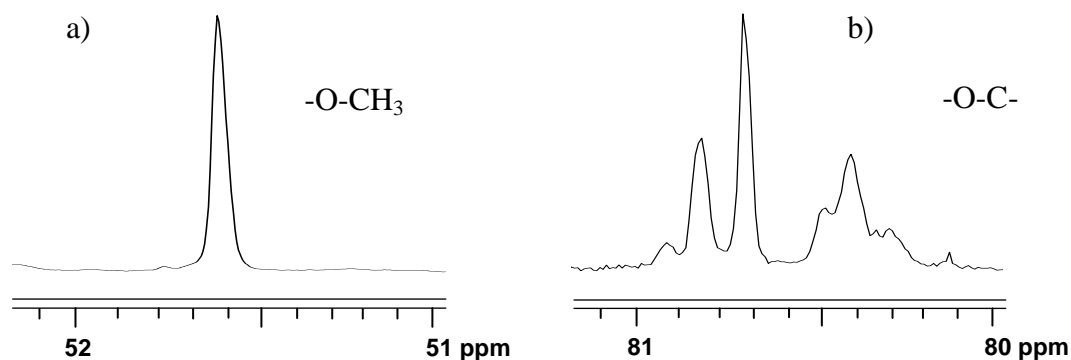


Rysunek 14 Zestawienie obszarów sygnałów grupy $\alpha\text{-CH}_3$ widm 100 MHz ^{13}C NMR PMMA (a) i PtBuMA (b) zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.



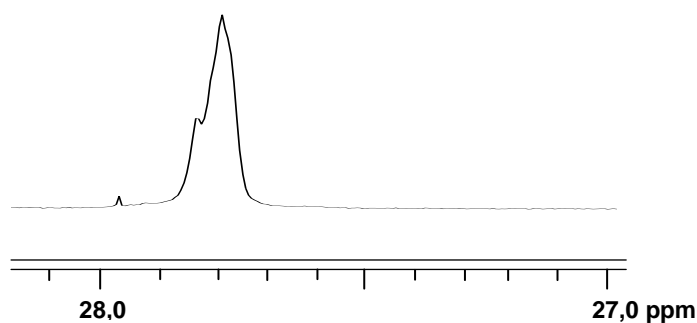
Rysunek 15 Zestawienie obszarów sygnałów grupy $\alpha\text{-C}$ widm 100 MHz ^{13}C NMR PMMA (a) i PtBuMA (b) zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

Zdecydowaną różnicę czułości na efekty mikrostrukturalne obserwujemy dla sygnałów grupy estrowej. Dla PMMA mamy tylko jeden węgiel w grupie O-CH_3 i jest to w widmie jedna pojedyncza linia, natomiast w przypadku PtBuMA dla węgla -O-C- obserwujemy rozdzielanie na poziomie pentad konfiguracyjnych. Tak silne rozszczepienie jest dość nieoczekiwane, ponieważ grupa estrowa znajduje się daleko od wprowadzającego zróżnicowanie mikrostrukturalne węgla asymetrycznego α (Rysunek 16).



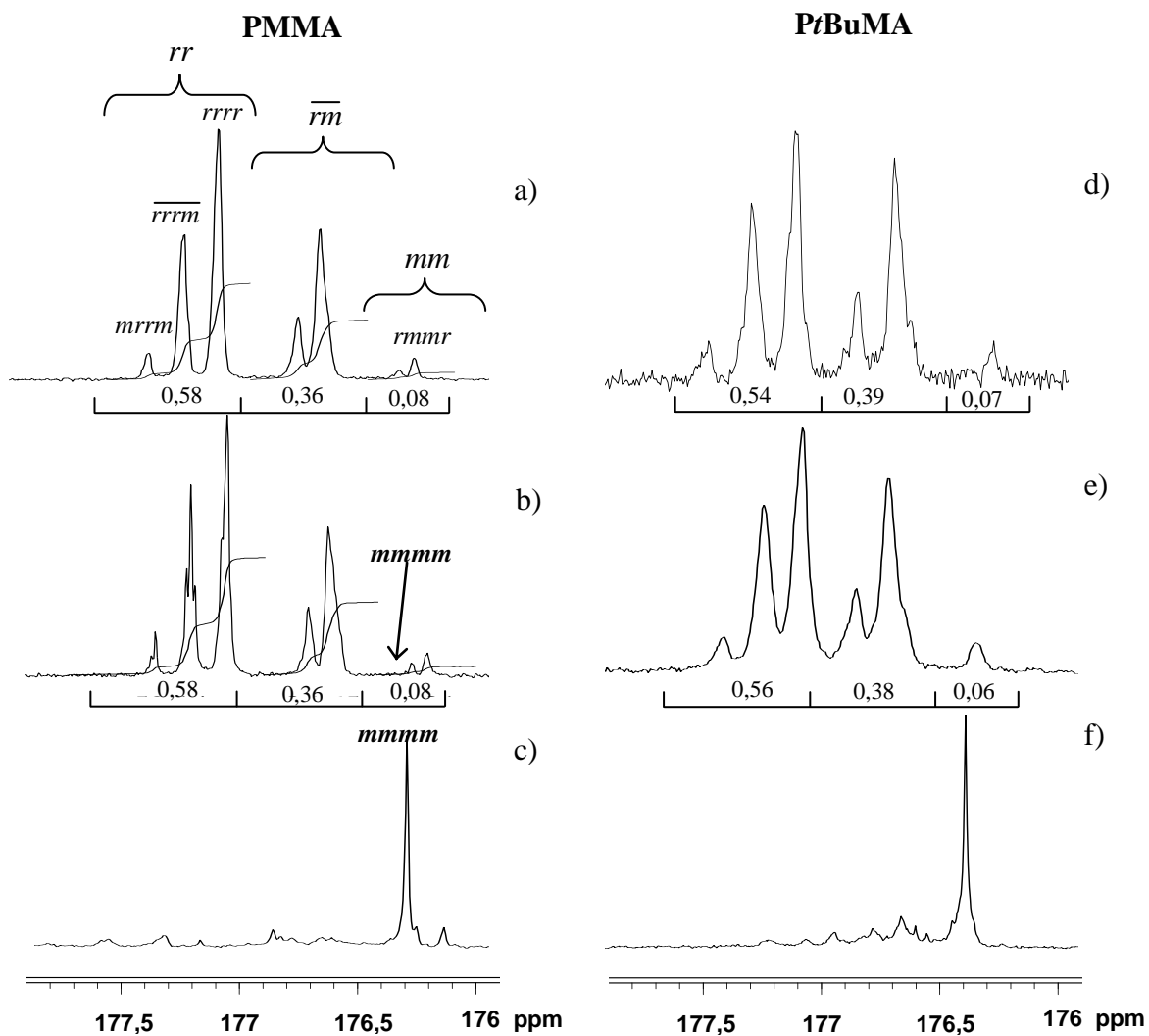
Rysunek 16 Widma 100 MHz ^{13}C sygnałów grup estrowych PMMA (a) i PtBuMA (b) zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

Dodatkowo w widmie ^{13}C NMR PtBuMA przy 27,8 ppm obserwujemy jedną pojedynczą linię pochodzącą od sygnału metylowego grupy *tert*-butylowej (Rysunek 17). Dla tego sygnału występuje lekka asymetria i możemy w nim wyróżnić delikatne rozdzielanie na poziomie triad konfiguracyjnych.



Rysunek 17 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR sygnału metylowego grupy *tert*-butylowej PtBuMA zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

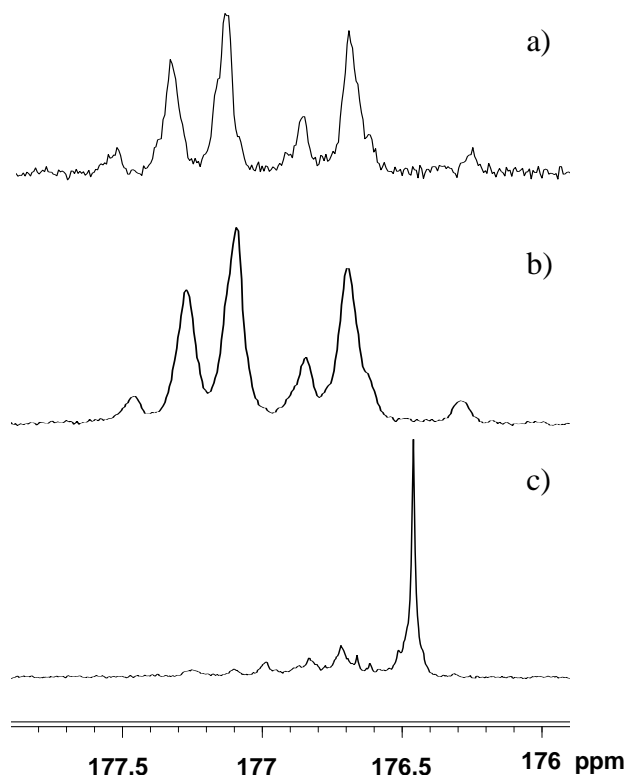
Sygnał karbonylowy jest jednym z najbardziej interesujących sygnałów, oprócz sygnału grupy metylenowej, β -CH₂, ponieważ występuje we wszystkich strukturach homo i kopolimerów akrylowych i na jego podstawie można dokonać porównania mikrostruktury badanych polimerów. W sygnale karbonylowym obu homopolimerów obserwujemy wyraźny podział na trzy grupy sygnałów pochodzących od triad z dalszym rozszczepieniem na pentady. Przypisania sygnałów rozszczepionych na odpowiednie sekwencje konfiguracyjne dokonano na podstawie danych literaturowych⁹³. Porównując próbki otrzymane w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze i emulsji obserwujemy brak istotnych różnic w mikrostrukturze uzyskanych łańcuchów. Potwierdzają to praktycznie takie same wartości intensywności poszczególnych triad w sygnale karbonylowym. Wynik ten jest bardzo interesujący, ponieważ jak wspomniano we wstępie, w literaturze pojawia się bardzo mało badań na temat mikrostruktury łańcucha polimerów akrylowych otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej, w przeciwieństwie do polimeryzacji rodnikowej czy jonowej. Jak wiemy mikrostruktura łańcucha determinuje w dużym stopniu właściwości makroskopowe użytkowych materiałów polimerowych, a polimery akrylowe otrzymywane na drodze polimeryzacji emulsyjnej są powszechnie stosowane do wielkotonażowej produkcji materiałów powłokotwórczych. Dlatego badania w niniejszej pracy częściowo opierają się na próbkach otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej, aby potencjalnie mogły znaleźć zastosowanie w przemyśle. Dodatkowo, w celach porównawczych uzyskano łańcuch o przewadze struktur izotaktycznych na drodze polimeryzacji anionowej, w którym najbardziej dominującym sygnałem jest pentada *mmmm* (Rysunek 18). Porównując widma homopolimeru syndiotaktycznego z izotaktycznym możemy jednoznacznie określić położenie dominujących pentad, co ma duże znaczenie przy szczegółowej analizie mikrostrukturalnej.



Rysunek 18 Porównanie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR PMMA i PtBuMA otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze (a, d), polimeryzacji emulsyjnej (b, e) oraz anionowej (c, f), zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

1.2. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnału karbonylowego *PtBuMA*

Szczegółową analizę mikrostrukturalną sygnału karbonylowego *PtBuMA* przeprowadzono dla trzech próbek otrzymanych na drodze: polimeryzacji rodnikowej w roztworze (próbka A), w emulsji (próbka B) oraz polimeryzacji anionowej (próbka C). Sygnał karbonylowy *PtBuMA* zajmuje obszar od 176,0 do 178,0 ppm i jest zdecydowanie oddzielony od pozostałych sygnałów, co ułatwia w dużym stopniu jego analizę. Ponadto, oferuje najlepsze rozszczepienie sygnałów poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych. Widma ^{13}C NMR *PtBuMA* zarejestrowano w trzech deuterowanych rozpuszczalnikach, chloroformie, benzenie i acetonie. We wszystkich tych rozpuszczalnikach zaobserwowano wyraźne rozdzielanie sygnałów spowodowane efektami mikrostrukturalnymi, tym niemniej, najlepsze rezultaty uzyskano dla próbki analizowanej w deuterowanym chloroformie, ponieważ dla tego rozpuszczalnika zaobserwowano jednocześnie dobre rozdzielanie linii poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych oraz regularność rozszczepienia sygnału (Rysunek 19).



Rysunek 19 Zakres karbonylowy widm 100 MHz ^{13}C NMR *PtBuMA* otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze (a), polimeryzacji emulsyjnej (b) oraz anionowej (c), zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

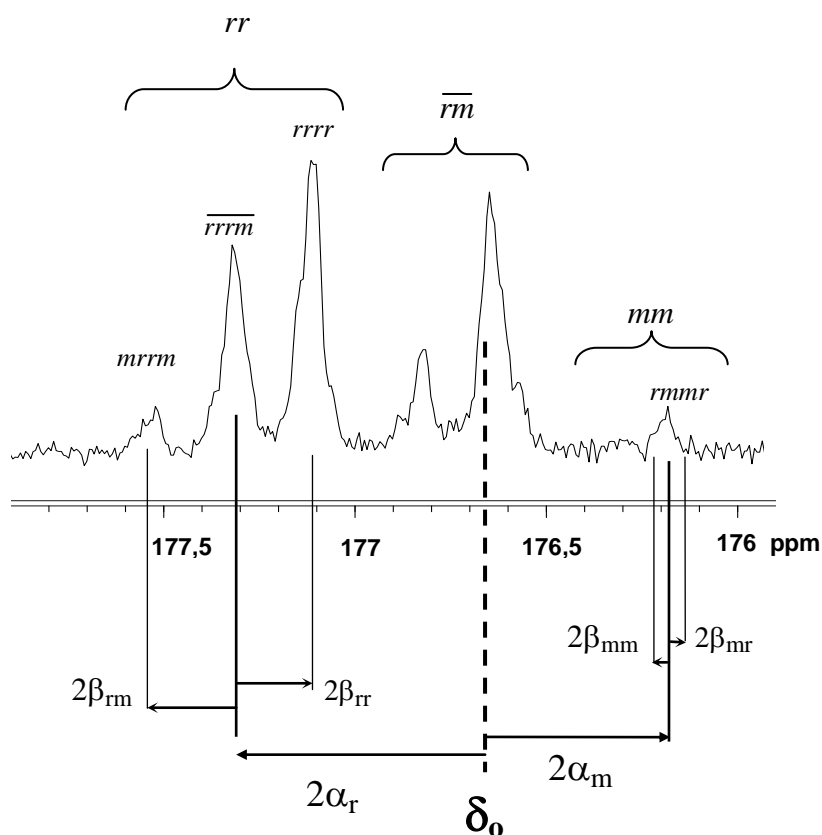
Sygnal karbonylowy syndiotaktycznego PtBuMA

Opierając się na wyraźnym podobieństwie sygnału karbonylowego PtBuMA oraz PMMA (Rysunek 18) można przyjąć, że w łańcuchu węglowym homopolimeru PtBuMA otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej dominują fragmenty syndiotaktyczne, można zatem przeprowadzić analogiczną jak dla PMMA integrację sygnału grupy α -C, uzyskując następujące udziały triad konfiguracyjnych: $P(rr) = 0,624$, $P(\overline{rm}) = 0,319$ i $P(mm) = 0,057$. Stosując podstawowe zależności między sekwencjami konfiguracyjnymi, wynikające ze statystyki Bernoulliego, obliczono prawdopodobieństwa występowania diad:

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,784$$

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,216$$

Korzystając z otrzymanych powyżej wartości obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu. Natomiast położenia linii potrzebne do symulacji widm wyznaczono stosując inkrementalną metodę obliczania przesunięć chemicznych⁴⁵ (Rysunek 20, Tabela 4).

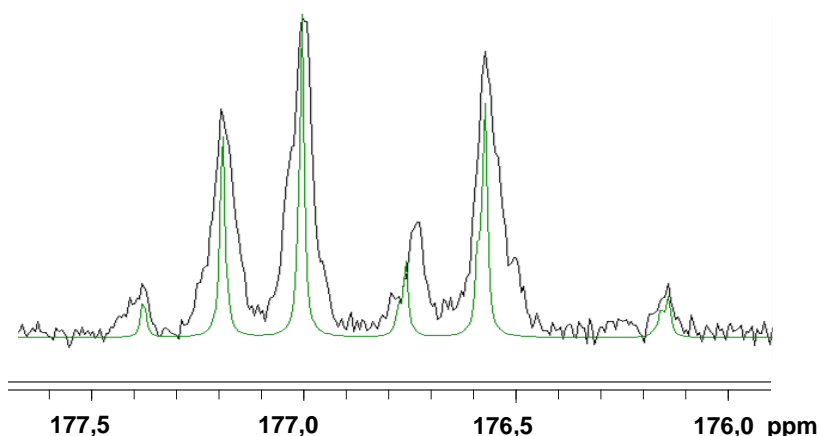


Rysunek 20 Schemat przypisania inkrementów α i β sygnału karbonylowego widma ^{13}C NMR PtBuMA zarejestrowanego w CDCl_3 .

Tabela 4 Wartości inkrementów α i β (ppm) dla sygnału karbonylowego syndiotaktycznego PtBuMA.

$\delta_0 = 176,650$	
$\alpha_m = -0,245$	$\alpha_r = +0,365$
$\beta_{mm} = +0,010$	$\beta_{rr} = -0,110$
$\beta_{mr} = -0,010$	$\beta_{rm} = 0,110$

Na rysunku 21 przedstawiono symulację sygnału karbonylowego PtBuMA w oparciu o metodę inkrementalną. Jak widzimy, dla centralnej triady *mr* przesunięcia w widmie symulowanym nieznacznie różnią się w stosunku do widma eksperymentalnego, dlatego ich położenie wymaga nieznacznej korekty.



Rysunek 21 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka A) symulowane na poziomie pentad przy użyciu metody inkrementalnej dla szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym.

Tabela 5 Korekty położenia pentad z centralną triadą *mr* syndiotaktycznego PtBuMA.

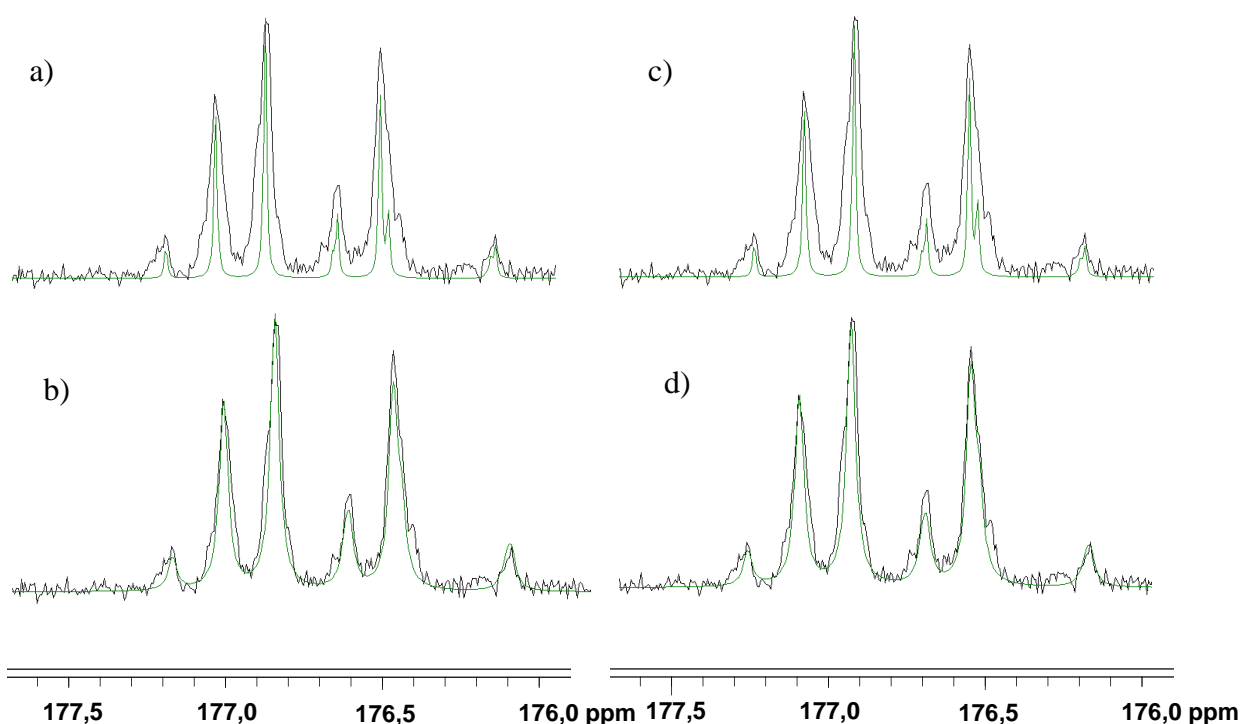
Sygnał \ Sekwencja		<i>rm</i>			
		<i>rmrr</i>	<i>rmrm</i>	<i>mmrr</i>	<i>mmrm</i>
C=O	Przesunięcie chemiczne	176,65	176,87	176,67	176,89
	Korekta położenia	–	-0,03	-0,05	-0,03

Znajomość zarówno intensywności jak i położenia linii poszczególnych pentad (Tabela 6), z uwzględnieniem korekt dla centralnej triady *mr* (Tabela 5), pozwoliła na przeprowadzenie symulacji widma sygnałów karbonylowych badanego homopolimeru na poziomie pentad wykorzystując statystykę Bernoulliego i Markowa I rzędu dla próbki A (Rysunek 22) oraz próbki B (Rysunek 23).

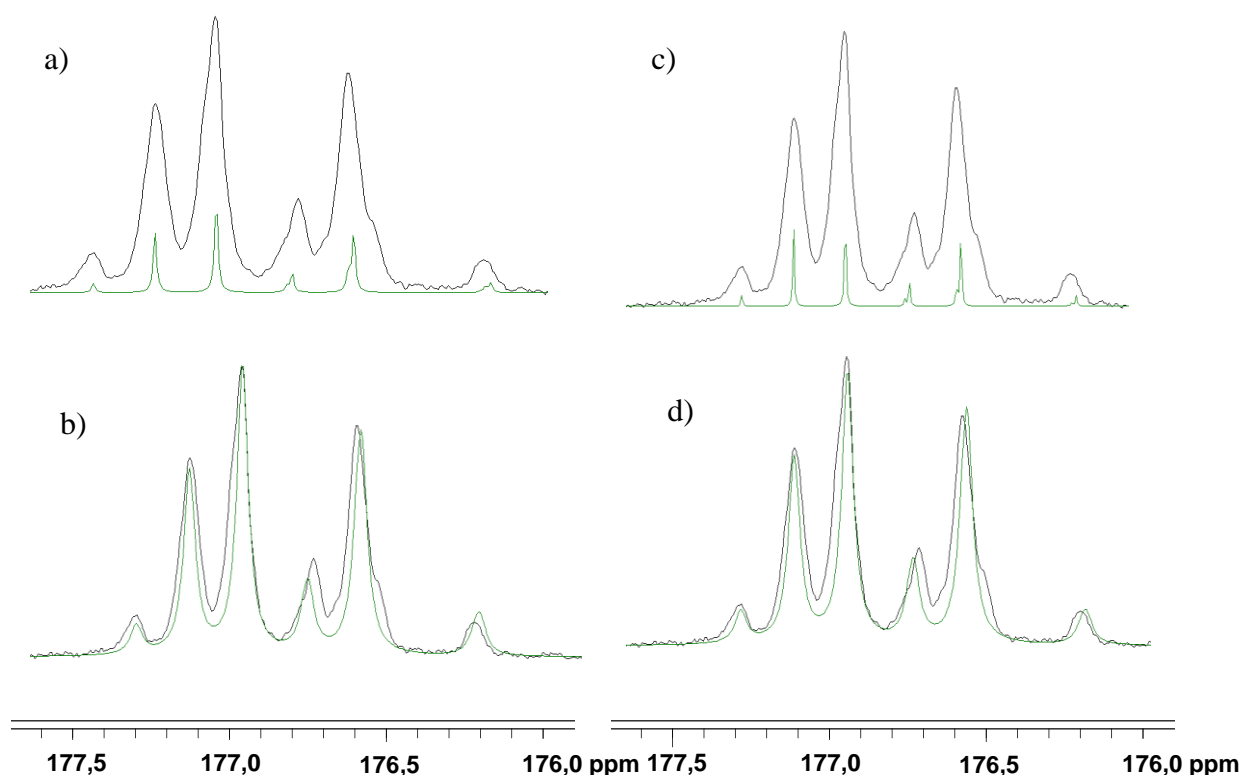
Tabela 6 Rozkład pentad syndiotaktycznego PtBuMA (próbka A) według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu wraz z wartościami przesunięć chemicznych.

Prawdopodobieństwo		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>rrrr</i>	0,3768	0,3958	176,18
	<i>rrrm</i>	0,2083	0,2023	176,16
	<i>mrrm</i>	0,0288	0,0259	176,14
	<i>rmrr</i>	0,2083	0,1872	176,86
	<i>rmrm</i>	0,0575	0,0478	176,62
	<i>mmrr</i>	0,0575	0,0669	176,84
	<i>mmrm</i>	0,0159	0,0171	176,65
	<i>rmmr</i>	0,0288	0,0309	177,60
	<i>mmmr</i>	0,0159	0,0221	177,38
	<i>mmmm</i>	0,0022	0,0040	177,16

Mała szerokość połówkowa 1 Hz, pozwala dokładnie pokazać położenie wszystkich linii natomiast większa wartość pozwala dopasować widmo symulowane do widma eksperymentalnego. Porównując widma obu próbek widzimy, że są one praktycznie identyczne, jedyna zauważalna różnica jest widoczna w szerokości połówkowej linii, dla próbki B jest to wartość większa, równa 4 Hz. Rezultat ten prawdopodobnie wynika z różnic w masie molowej obu próbek. Na drodze polimeryzacji emulsyjnej otrzymano polimer o większej masie molowej, co przełożyło się na nieznaczne poszerzenie linii poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych w sygnale karbonylowym. Co więcej, na zaprezentowanych symulacjach różnice pomiędzy zastosowanymi statystykami Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu są praktycznie niewidoczne.



Rysunek 22 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka A) symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego (a,b) oraz Markowa pierwszego rzędu (c,d), przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,c) i 3 Hz (b,d), porównane z widmem eksperymentalnym.

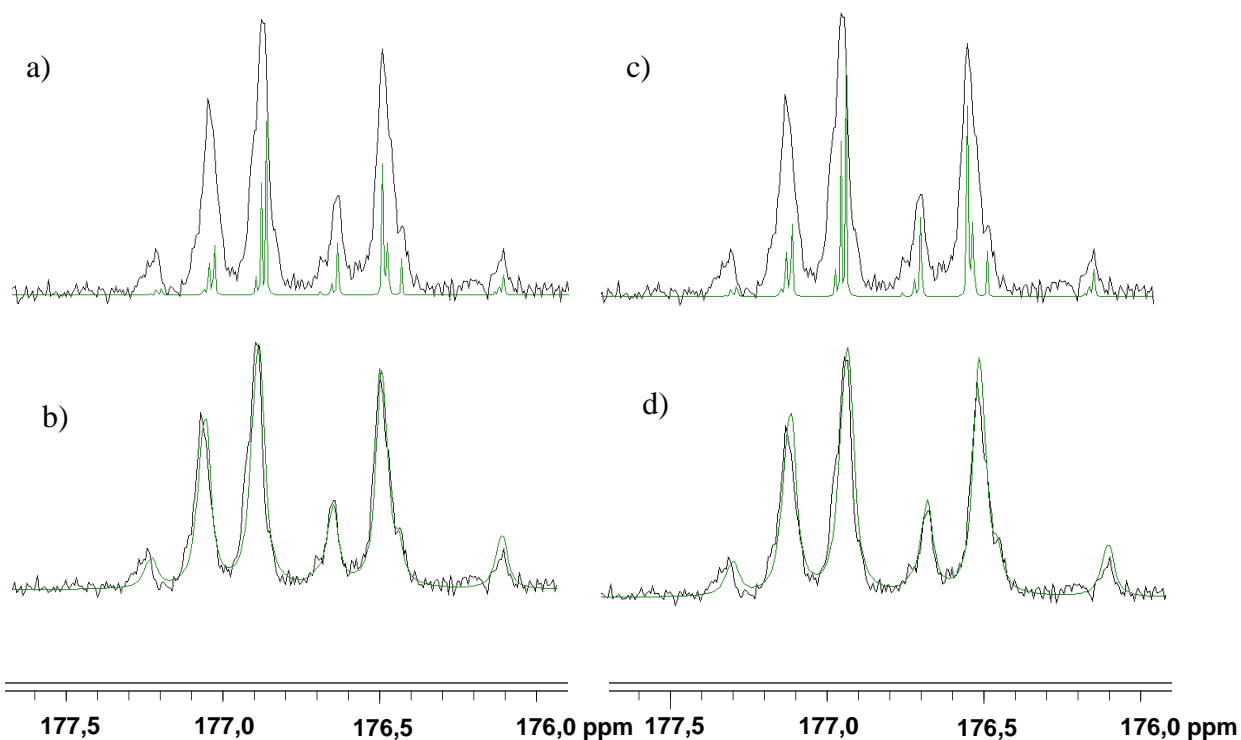


Rysunek 23 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka B) symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego (a,b) oraz Markowa pierwszego rzędu (c,d), przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,c) i 3 Hz (b,d), porównane z widmem eksperymentalnym.

Przedstawione powyżej symulacje sygnału C=O syndiotaktycznego PtBuMA na poziomie pentad dają dobrą zgodność pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym, niemniej jednak można poprawić to dopasowanie uwzględniając dłuższe sekwencje czyli heptady (Tabela A1 zamieszczona w aneksie). Symulacje na poziomie heptad z zastosowaniem statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu przeprowadzono dla próbki A i przedstawia je rysunek 24. Do obliczeń inkrementalnych należało wprowadzić dodatkowe parametry, inkrementy γ , które uwzględniają wpływy jednostek dalszych (Tabela 7).

Tabela 7 Wartości inkrementów α , β i γ (ppm) dla sygnału karbonylowego syndiotaktycznego PtBuMA.

$\delta_0 = 176,650$	
$\alpha_m = -0,245$	$\alpha_r = +0,365$
$\beta_{mm} = +0,010$	$\beta_{rr} = -0,110$
$\beta_{mr} = -0,010$	$\beta_{rm} = 0,110$
$\gamma_{mmm} = 0,001$	$\gamma_{rrr} = -0,011$
$\gamma_{rmm} = 0,011$	$\gamma_{mrr} = -0,001$
$\gamma_{mrmm} = 0,001$	$\gamma_{rmrr} = -0,011$
$\gamma_{rrmm} = +0,011$	$\gamma_{mmrr} = -0,0012$



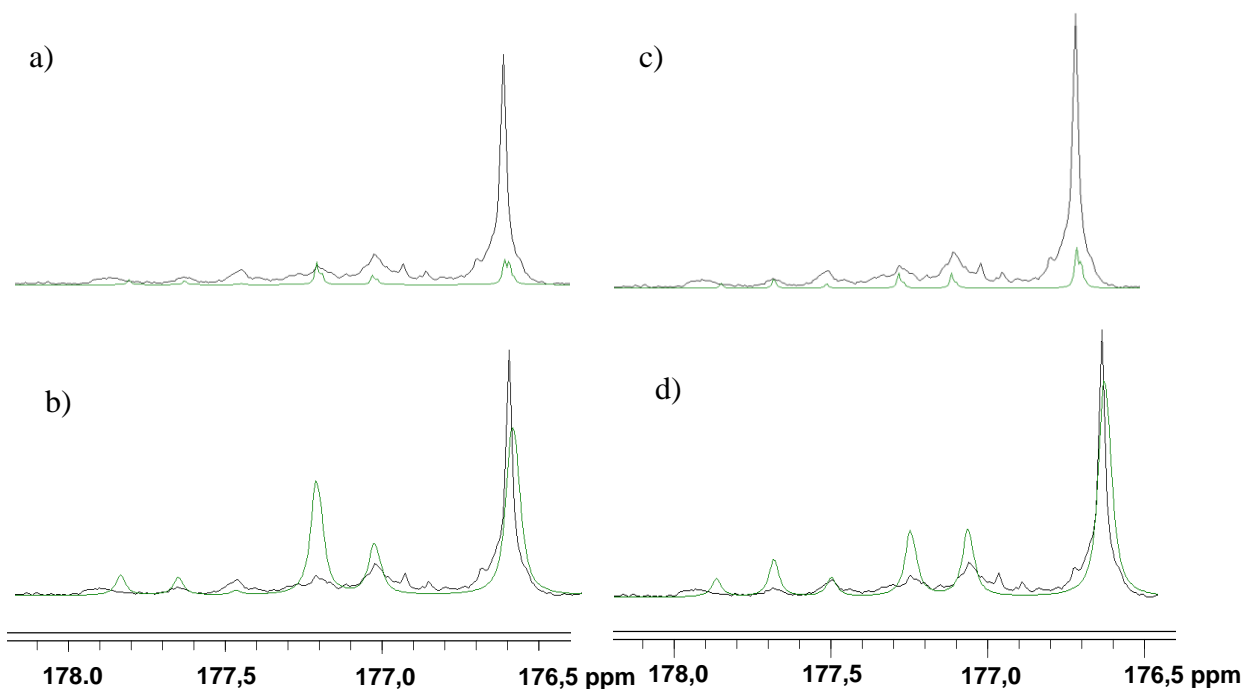
Rysunek 24 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka A) symulowane na poziomie heptad na podstawie statystyki Bernoulliego (a,b) oraz Markowa pierwszego rzędu (c,d), przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,c) i 3 Hz (b,d), porównane z widmem eksperymentalnym.

Sygnal karbonylowy izotaktycznego PtBuMA

W taki sam sposób jak dla próbek syndiotaktycznych przeprowadzono symulacje dla sygnału karbonylowego izotaktycznego PtBuMA. W pierwszej kolejności symulacje wykonano na poziomie pentad przy wykorzystaniu statystyki Bernoulliego oraz Markowa pierwszego rzędu (Tabela 9) Wartości przesunięć poszczególnych sekwencji obliczono inkrementalnie. Ponadto, wartości inkrementów α i β użyte do symulacji próbek syndiotaktycznych, mogą bez większych modyfikacji zostać z powodzeniem użyte do symulacji próbki izotaktycznej (Tabela 8).

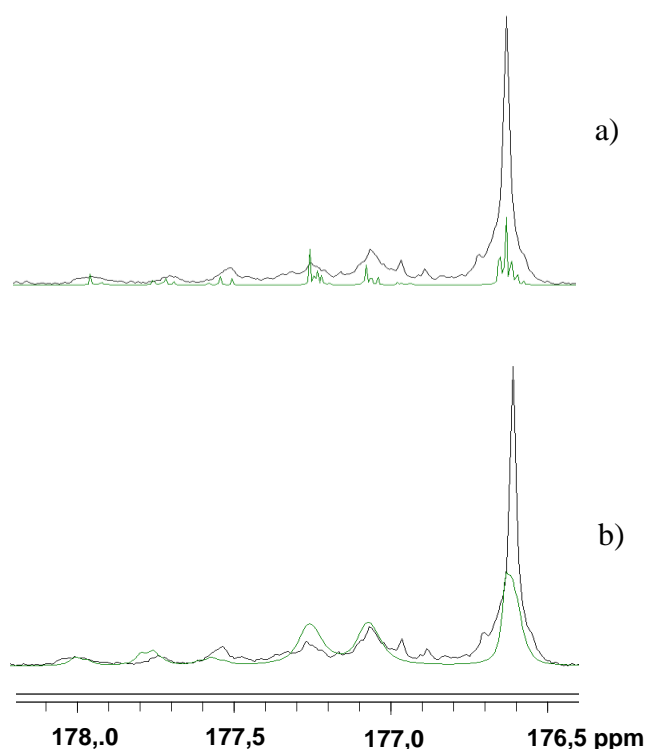
Tabela 8 Wartości inkrementów α i β (ppm) dla sygnału karbonylowego izotaktycznego PtBuMA

$\delta_0 = 176,800$	
$\alpha_m = -0,320$	$\alpha_r = +0,320$
$\beta_{mm} = +0,010$	$\beta_{rr} = -0,110$
$\beta_{mr} = -0,010$	$\beta_{rm} = 0,110$



Rysunek 25 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka C) symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego (a,b) oraz Markowa pierwszego rzędu (c,d), przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,c) i 3 Hz (b,d), porównane z widmem eksperymentalnym.

Jak widzimy na rysunku 25 różnice pomiędzy zastosowanymi statystykami są wyraźne, szczególnie dla centralnej triady *mr*. Lepszą zgodność pomiędzy widmem eksperymentalnym, a symulowanym daje statystyka Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 25 c, d). Duża rozbieżność pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym, szczególnie w obszarze centralnej triady *mr* wynika z tego, że symulacja została przeprowadzona na poziomie pentad, a w tej części widma obserwujemy większą ilość linii, pochodzącą prawdopodobnie od sekwencji dłuższych, czyli heptad. Ponadto, pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym występuje zauważalna różnica w położeniu pentady *mrrm*. Wprowadzenie niewielkiej korekty położenia linii (Tabela 10) i zasymulowanie obszaru na poziomie heptad konfiguracyjnych (Tabela A2 zamieszczona w aneksie) pozwala na zdecydowanie lepsze dopasowanie do widma eksperymentalnego (Rysunek 26).



Rysunek 26 Widmo sygnału karbonylowego PtBuMA (próbka C) symulowane na poziomie heptad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 1 Hz (a) i 3 Hz (b), porównane z widmem eksperymentalnym.

Tabela 9 Rozkład pentad izotaktycznego PtBuMA według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu wraz z wartościami przesunięć chemicznych.

Prawdopodobieństwo		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>mmmm</i>	0,329	0,230	176,18
	<i>mmmr</i>	0,185	0,204	176,16
	<i>rmmr</i>	0,026	0,045	176,14
	<i>mmrm</i>	0,117	0,204	176,92
	<i>mmrr</i>	0,120	0,091	176,70
	<i>rmrm</i>	0,033	0,091	176,90
	<i>rmrr</i>	0,034	0,040	176,68
	<i>mrrm</i>	0,038	0,045	177,66
	<i>rrrm</i>	0,078	0,040	177,44
	<i>rrrr</i>	0,040	0,009	177,22

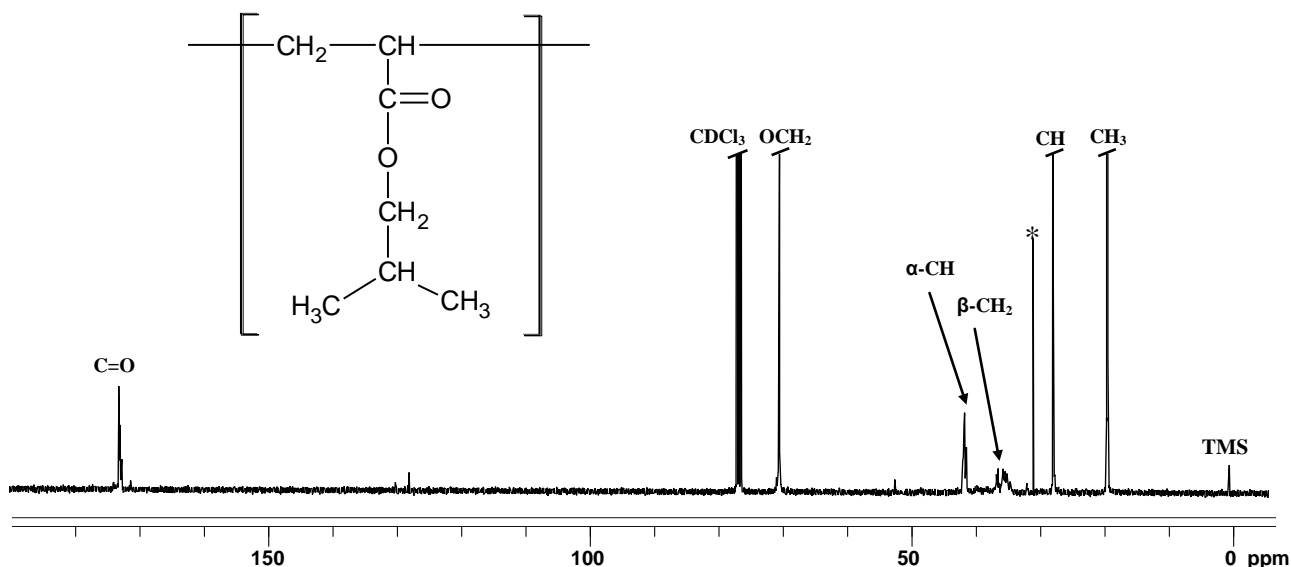
Tabela 10 Korekta położeń dla triady *rr* izotaktycznego PtBuMA.

Sygnał \ Sekwencja		<i>rr</i>		
		<i>rrrr</i>	<i>rrrm</i>	<i>mrrm</i>
C=O	Przesunięcie chemiczne	177,20	177,44	177,66
	korekta	—	—	+0,04

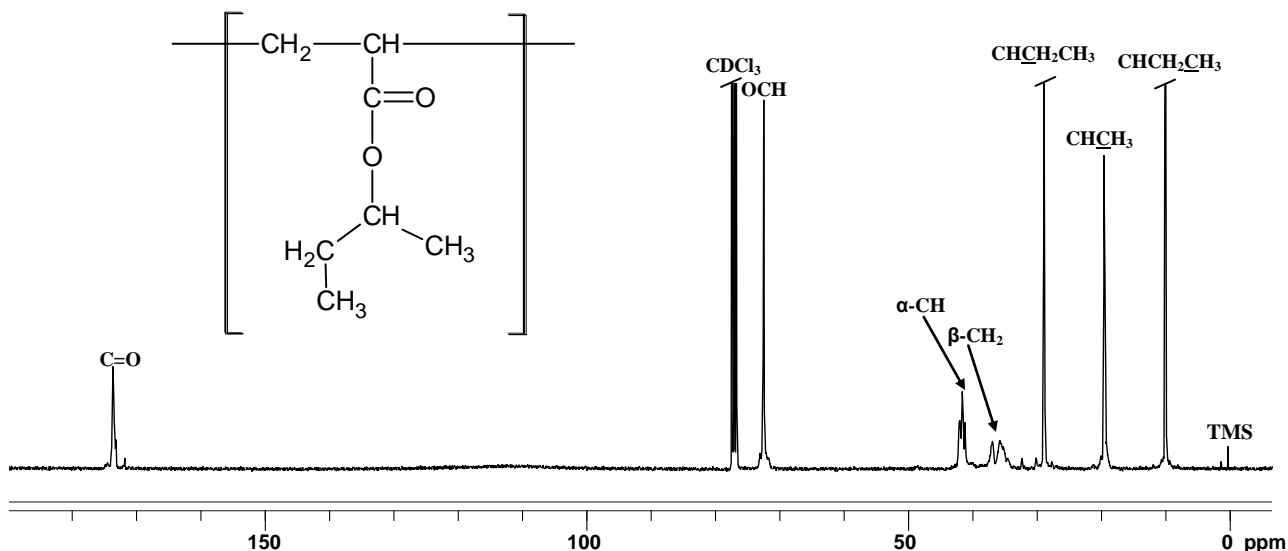
2. Homopolimery akrylowe

2.1 Analiza sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne w syndiotaktycznych łańcuchach PiBuA i PsBuA

Poli(akrylan izobutyłu) (PiBuA) oraz poli(akrylan *sec*-butyłu) (PsBuA) otrzymano podobnie jak homopolimery metakrylowe stosując trzy metody polimeryzacji: rodnikową w roztworze i emulsji oraz anionową. Analogicznie jak poprzednio, na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze oraz w emulsji otrzymano łańcuchy polimerów o dominującej budowie syndiotaktycznej, natomiast w wyniku polimeryzacji anionowej otrzymano łańcuchy polimerowe o konfiguracji izotaktycznej. W widmach ^{13}C NMR, porównując syndiotaktyczne łańcuchy PiBuA (Rysunek 27) i PsBuA (Rysunek 28) otrzymane w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze, obserwujemy rozszczenie mikrostrukturalne dla sygnałów grupy: α -CH (40 – 43 ppm), β -CH₂ (33,0 - 38,0 ppm), sygnały węgla grupy estrowej sąsiadującego z atomem tlenu (-OCH₂ dla PiBuA przy 70,5 ppm, -OCH dla PsBuA w zakresie 71 – 73,5 ppm) oraz karbonylowej (172,0-176,0 ppm). Natomiast dla pozostałych sygnałów obserwujemy pojedyncze linie: -CH₃ (PiBuA przy 19,2 ppm, PsBuA przy 9,7 ppm dla -CH-CH₂-CH₃ i przy 19,3 ppm dla -CH-CH₃), -CH₂ (PsBuA przy 28,7 ppm), -CH (PiBuA przy 27,7 ppm, PsBuA w zakresie obszaru β -CH₂ 33,0 - 38,0 ppm).

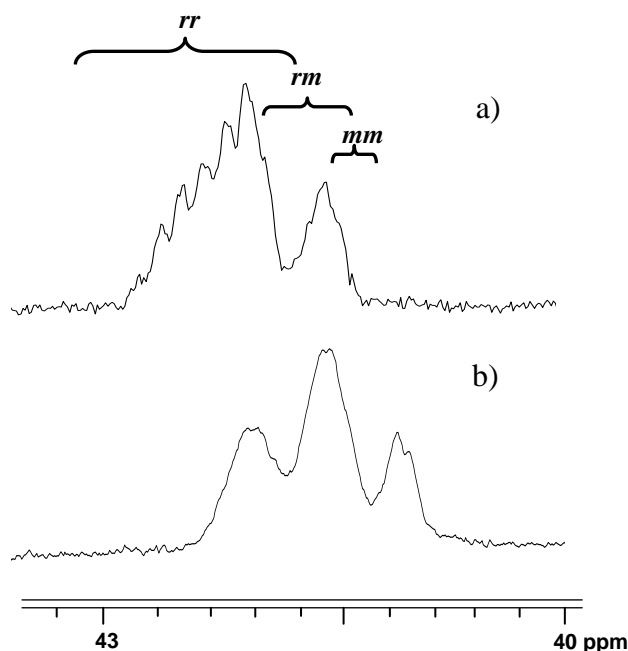


Rysunek 27 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu izobutyłu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze zarejestrowane w CDCl_3 (*-zanieczyszczenie, aceton).



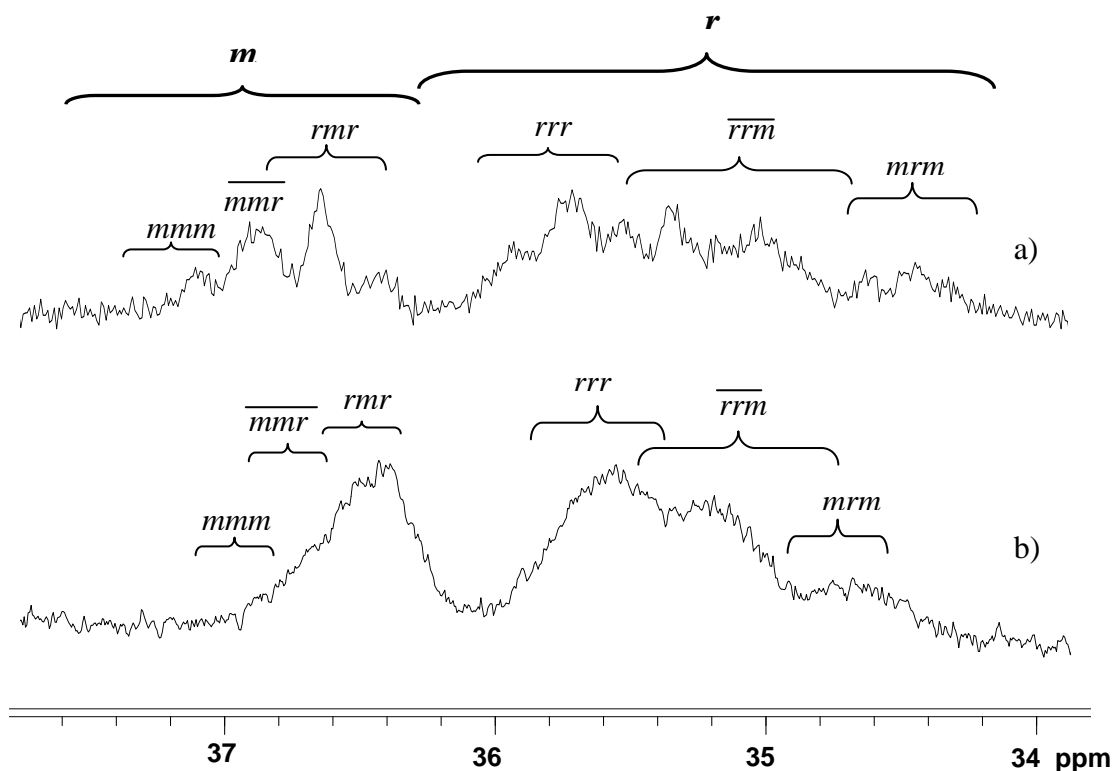
Rysunek 28 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu *sec*-butylu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze zarejestrowane w CDCl_3 .

W sygnale $\alpha\text{-CH}$, który dostarcza informacji o sekwencjach nieparzystych, obserwujemy rozszczepienie na poziomie triad konfiguracyjnych. Dla PiBuA można zaobserwować dalsze rozczepienia w triadzie *rr* pochodzące od dłuższych ekwencji pentad/heptad. Natomiast dla PsBuA, oprócz mniejszych efektów mikrostrukturalnych, obserwujemy również mniejszą dominację struktur syndiotaktycznych, o czym świadczy zdecydowanie bardziej intensywny sygnał pochodzący od triady centralnej *mr* niż triady *rr* (Rysunek 29).



Rysunek 29 Widma 100 MHz ^{13}C NMR sygnałów $\alpha\text{-CH}$ homopoliakrylanów a) PiBuA b) PsBuA otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze, zarejestrowanych w CDCl_3 .

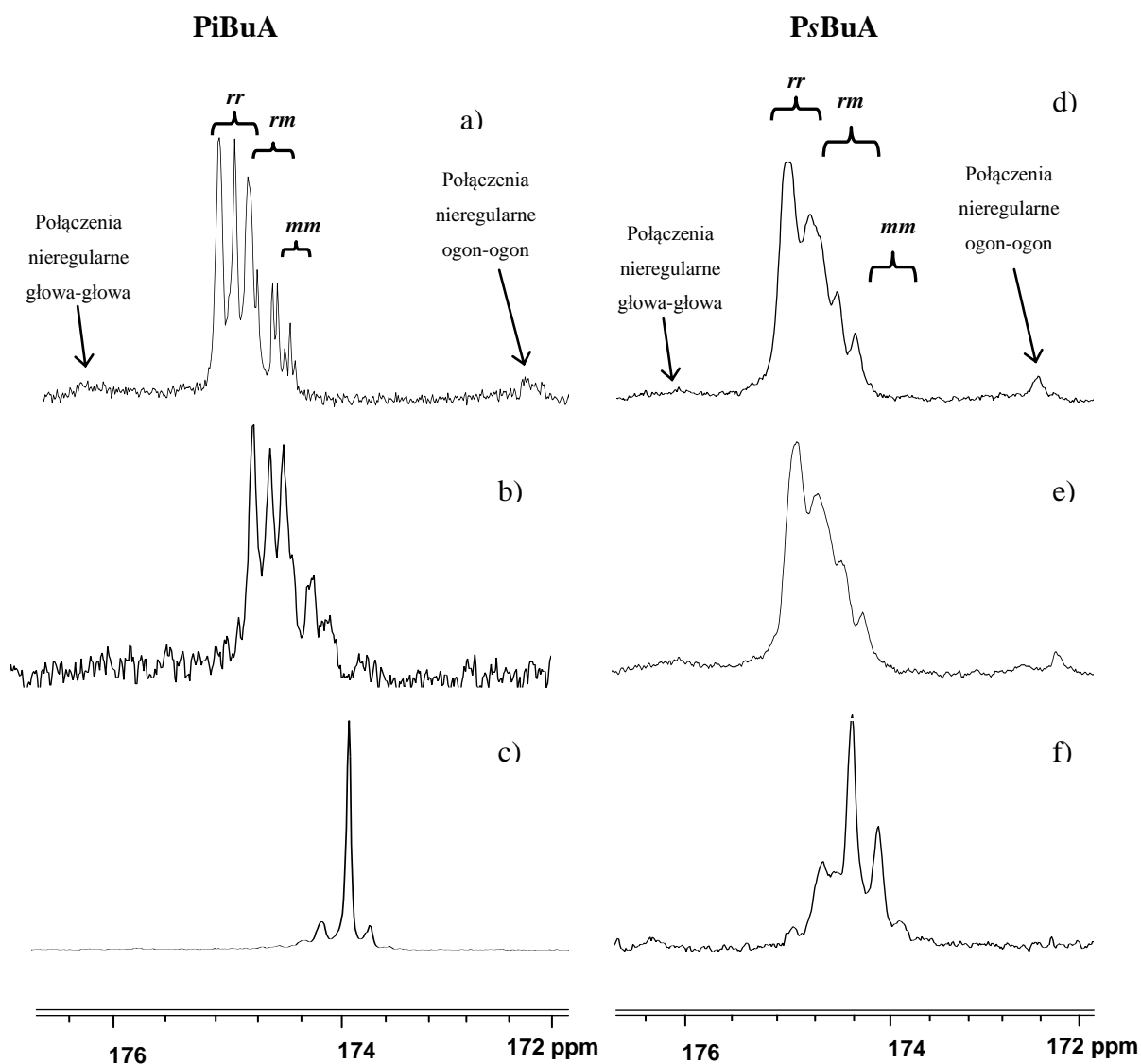
W porównaniu z sygnałem metylowym, sygnał β -CH₂ który dostarcza nam informacji o sekwencjach parzystych, obejmuje szerszy zakres od 33,0 do 38,0 ppm i jest zdecydowanie lepiej rozdzielony, ponadto, widzimy w nim wyraźną granicę pomiędzy diadą *r* a diadą *m*. Dla PiBuA obserwujemy wyraźne rozszczepienie na poziomie heksad konfiguracyjnych, natomiast dla PsBuA widać jedynie tetrady (Rysunek 30).



Rysunek 30 Widma 100 MHz ¹³C NMR sygnałów metylenowych β -CH₂ a) PiBuA i b) PsBuA otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze, zarejestrowanych w CDCl₃.

W sygnale karbonylowym obu homopolimerów (Rysunek 31) obserwujemy wyraźne sygnały pochodzące od triad z dalszym rozszczepieniem na pentady, chociaż rozdzielczość dla obu próbek jest różna. Dodatkowo po lewej (175,0-175,5 ppm) i prawej stronie (172,5-173,0 ppm) głównego sygnału karbonylowego obserwujemy sygnały połączeń nieregularnych typu głowa-głowa, ogon-ogon, ale ich ilość jest niewielka, na poziomie kilku procent (<5%). Rezultat ten potwierdza dane literaturowe, że dla polimerów akrylowych efekt regioregularności jest bardzo słaby i może nie być brany pod uwagę¹⁸. Porównując obszary sygnałów karbonylowych próbek PiBuA otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze oraz polimeryzacji emulsyjnej widzimy, że sygnały są do siebie podobne, a zauważalne rozbieżności wynikają z różnic w masach molowych

i w konsekwencji z różnej lepkości roztworów stosowanych w badaniach NMR. Ze względu na zdecydowanie lepszą rozdzielczość widm próbek obu homopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze, dalsza analiza tych homopolimerów sydiotaktycznych przeprowadzona została tylko dla próbek otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze. Co więcej, szacując udziały poszczególnych triad można stwierdzić, że łańcuch PsBuA wykazuje niższą syndiotaktyczność. Podobną zależność można zauważyć analizując sygnał karbonylowy otrzymany w wyniku polimeryzacji anionowej, gdzie dla PsBuA udział struktur izotaktycznych jest dużo mniejszy (Rysunek 31 c, f).

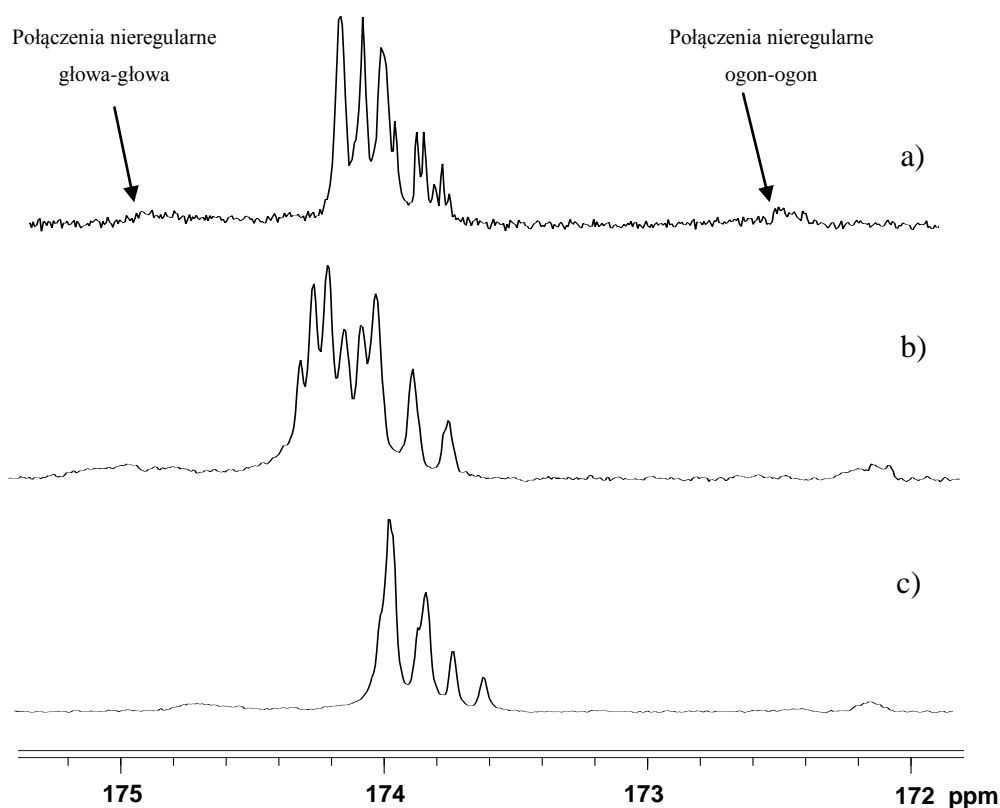


Rysunek 31 Porównanie obszarów karbonylowych w widmach 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych w CDCl_3 dla próbek PiBuA i PsBuA otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze a), d) polimeryzacji emulsyjnej b), e) oraz anionowej c), f).

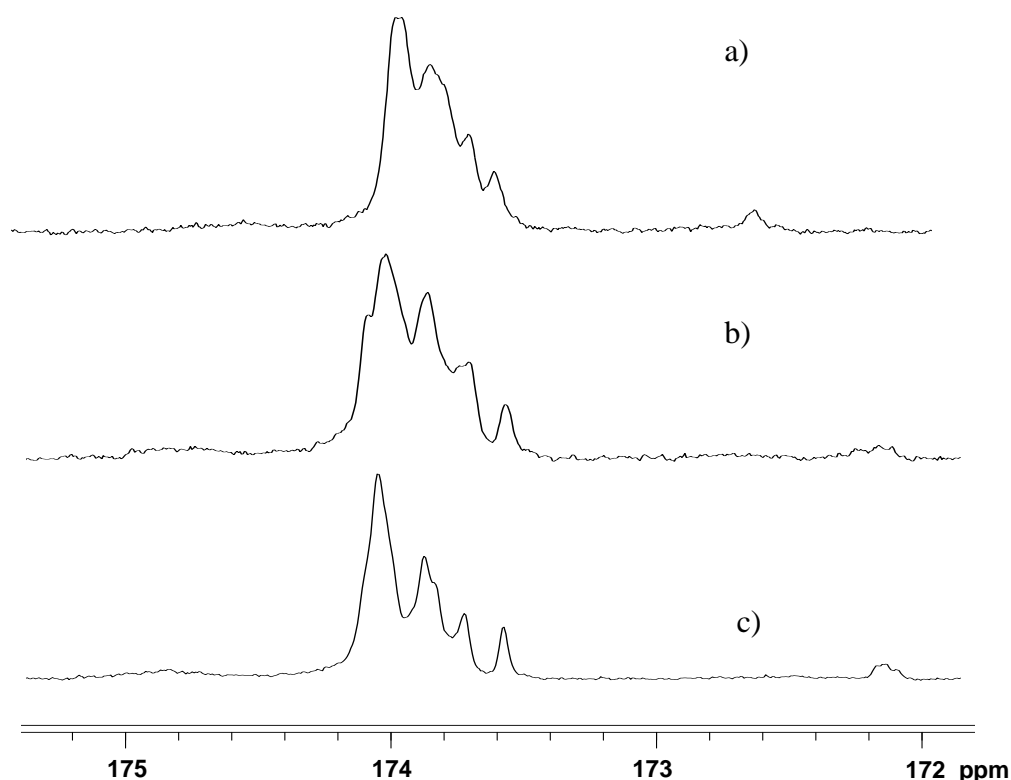
2.2. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnałów karbonylowych PiBuA i PsBuA

Sygnał karbonylowy syndiotaktycznego PiBuA i PsBuA

Przeprowadzając analizę mikrostrukturalną łańcucha polimerowego można z jednej strony porównywać łańcuchy tego samego homopolimeru o zróżnicowanej konfiguracji – syndio- i izotaktycznej, można również zastosować inne podejście, np. poddać analizie widma zarejestrowane w różnych rozpuszczalnikach. Czulość sygnału na efekty mikrostrukturalne jest zróżnicowana w zależności od rozpuszczalnika, w związku z czym ten sam sygnał może wykazywać różne rozdzielanie linii pochodzących od poszczególnych sekwencji. Ze względu na to, że widma próbek otrzymanych na drodze polimeryzacji w emulsji nie wykazują dobrej rozdzielczości, szczególnie w przypadku PiBuA, dla tych homopolimerów dokonano charakterystyki mikrostrukturalnej na podstawie sygnałów karbonylowych zarejestrowanych w trzech różnych rozpuszczalnikach: CDCl_3 , C_6D_6 oraz $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (Rysunek 32 i 33)



Rysunek 32 Sygnały karbonylowe widm 100 MHz ^{13}C NMR homopolimeru PiBuA zarejestrowanych w trzech różnych rozpuszczalnikach a) CDCl_3 , b) C_6D_6 i c) aceton- d_6 .



Rysunek 33 Sygnały karbonylowe widm 100 MHz ^{13}C NMR homopolimeru PsBuA zarejestrowanych w trzech różnych rozpuszczalnikach a) CDCl_3 , b) C_6D_6 i c) aceton- d_6 .

Jak widzimy na powyższych rysunkach wpływ rozpuszczalnika objawia się przede wszystkim przesunięciem położenia całego sygnału, ale również zróżnicowaną rozdzielczością. Dla PiBuA najlepsze rozszczepienie jest widoczne dla CDCl_3 oraz C_6D_6 , natomiast dla $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ efekty mikrostrukturalne są w widmie mniej widoczne. Natomiast dla PsBuA najlepsze rozszczepienie jest widoczne dla widma zarejestrowanego w $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Jak już wspomniano triady w sygnale karbonylowym są na siebie nałożone, dlatego aby uzyskać dokładniejsze wartości udziałów triad lepiej wykorzystać obszar sygnału $\alpha\text{-CH}$, w którym triady są wyraźnie rozdzielone i przeprowadzić proste całkowanie (Tabela 11)

Otrzymane w ten sposób wyniki potwierdzają prawidłowość postępowania, gdyż udziały triad uzyskane dla każdego rozpuszczalnika są porównywalne. Ponadto, syndiotaktyczność łańcucha PiBuA jest lepiej widoczna niż dla PsBuA.

Tabela 11 Udziały triad syndiotaktycznego PiBuA i PsBuA otrzymane bezpośrednio poprzez integrację sygnału α -CH zarejestrowanego w trzech różnych rozpuszczalnikach.

Homopolimer	Triady	Rozpuszczalnik NMR		
		CDCl ₃	C ₆ D ₆	acetone-d ₆
PiBuA	<i>rr</i>	0,544	0,550	0,540
	<i>rm</i>	0,404	0,390	0,400
	<i>mm</i>	0,052	0,060	0,060
PsBuA	<i>rr</i>	0,340	0,340	0,330
	<i>rm</i>	0,520	0,526	0,550
	<i>mm</i>	0,140	0,134	0,120

Teraz, na podstawie udziałów triad uzyskanych z sygnału α -CH można obliczyć rozkład prawdopodobieństw występowania dłuższych sekwencji, zarówno wg statystyki Bernoulliego jak i Markowa I rzędu (Tabela 12). Porównując wartości udziałów pentad zebranych w tabeli 12 widzimy, że dla obserwowanych udziałów triad, wśród pentad pojawiają się wyraźne różnice pomiędzy zastosowanymi statystykami. Zatem dla prostoty obliczeń w dalszej części badań zdecydowano, że w symulacjach będzie wykorzystywana tylko statystyka Bernoulliego.

Tabela 12 Rozkład pentad syndiotaktycznego PiBuA według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu wraz z wartościami przesunięć chemicznych.

Prawdopodobieństwo		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>rrrr</i>	0,2887	0,2903	174,54
	<i>rrrm</i>	0,2103	0,2100	174,45
	<i>mrrm</i>	0,0383	0,0380	174,36
	<i>rmrr</i>	0,2103	0,2085	174,35
	<i>rmrm</i>	0,0766	0,0754	174,31
	<i>mmrr</i>	0,0766	0,0774	174,21
	<i>mmrm</i>	0,0279	0,0280	174,18
	<i>rmmr</i>	0,0383	0,0384	174,12
	<i>mmmr</i>	0,0279	0,0286	174,08
	<i>mmmm</i>	0,0051	0,0053	174,05

Do symulacji widm niezbędna jest jeszcze znajomość położenia poszczególnych sekwencji. Za pomocą obliczeń inkrementalnych (Tabela 13 i 14) wyznaczono wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji na widmie symulowanym dla PiBuA oraz PsBuA.

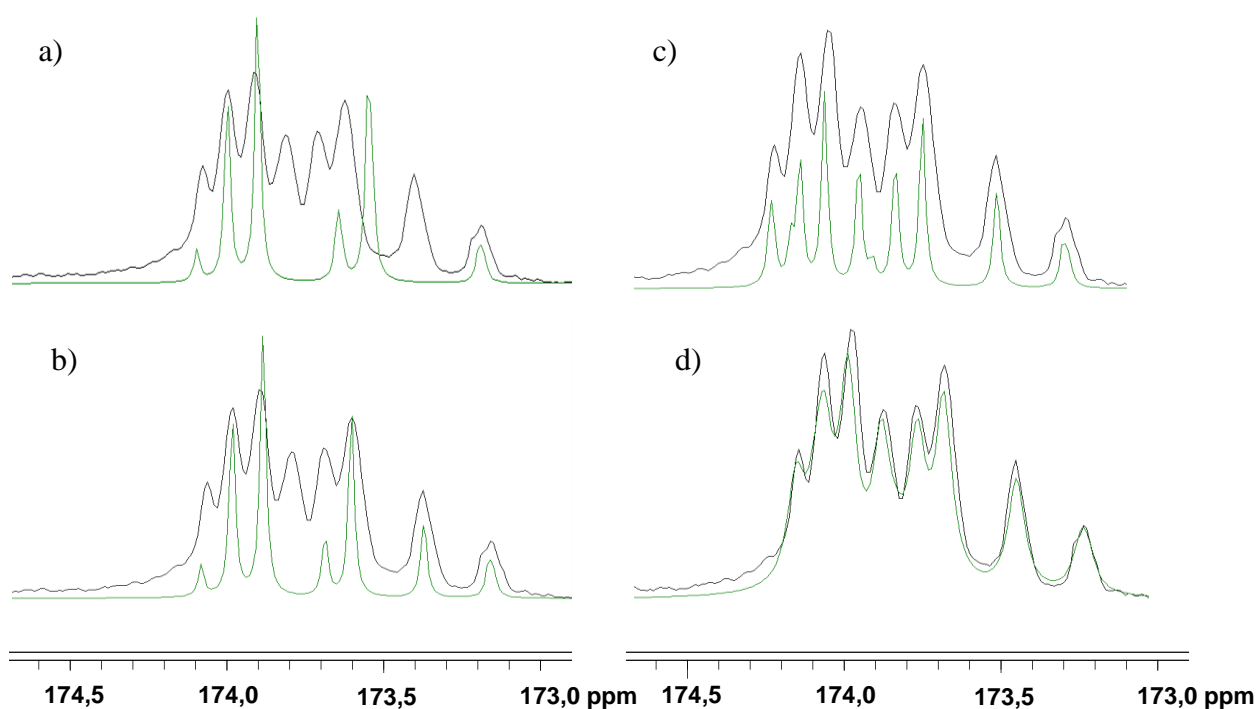
Tabela 13 Wartości inkrementów α i β (ppm) dla sygnału karbonylowego syndiotaktycznego PiBuA zarejestrowanego w trzech różnych rozpuszczalnikach.

Poli(akrylan izobutyłu)					
CDCl ₃		C ₆ D ₆		acetone-d ₆	
$\delta_0 = 174,25$		$\delta_0 = 174,30$		$\delta_0 = 174,66$	
$\alpha_m = -0,085$	$\alpha_r = +0,100$	$\alpha_m = -0,115$	$\alpha_r = +0,180$	$\alpha_m = -0,095$	$\alpha_r = +0,125$
$\beta_{mm} = +0,015$	$\beta_{rr} = +0,045$	$\beta_{mm} = -0,005$	$\beta_{rr} = -0,035$	$\beta_{mm} = -0,010$	$\beta_{rr} = -0,010$
$\beta_{mr} = -0,015$	$\beta_{rm} = -0,045$	$\beta_{mr} = +0,005$	$\beta_{rm} = +0,035$	$\beta_{mr} = +0,010$	$\beta_{rm} = +0,010$

Tabela 14 Wartości inkrementów α i β (ppm) dla sygnału karbonylowego syndiotaktycznego PsBuA zarejestrowanego w trzech różnych rozpuszczalnikach.

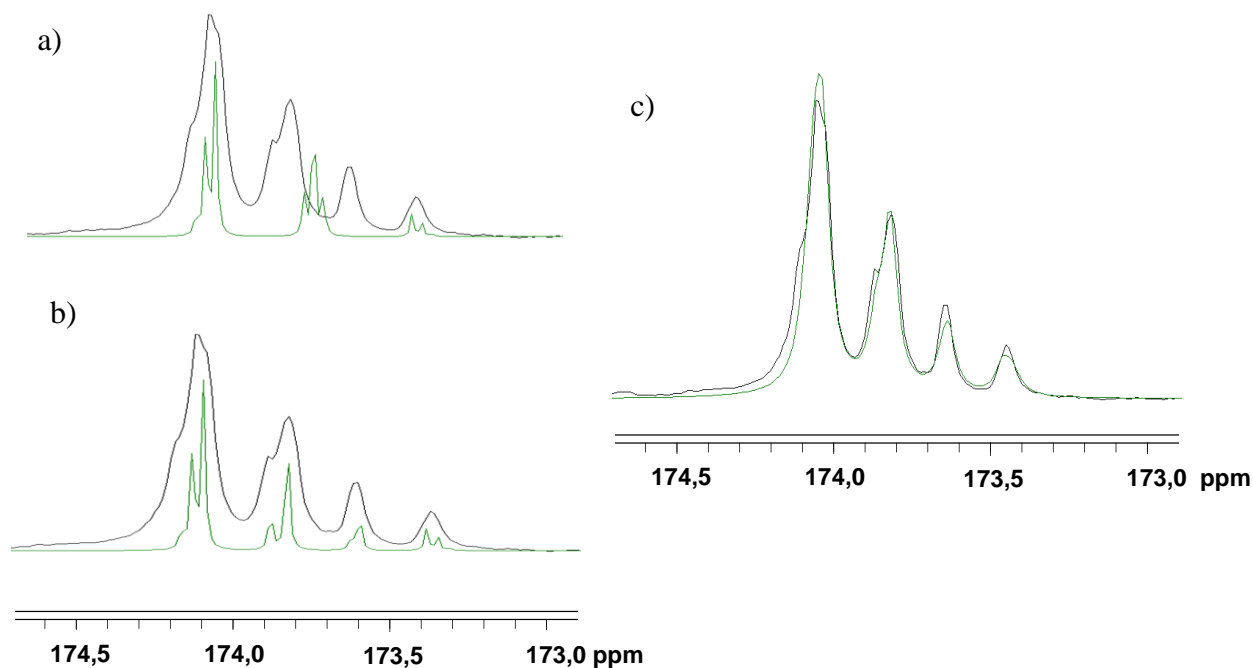
Poli(akrylan <i>sec</i> -butylu)					
CDCl ₃		C ₆ D ₆		acetone-d ₆	
$\delta_0 = 174,07$		$\delta_0 = 172,65$		$\delta_0 = 174,46$	
$\alpha_m = -0,015$	$\alpha_r = +0,175$	$\alpha_m = -0,045$	$\alpha_r = +0,165$	$\alpha_m = -0,080$	$\alpha_r = +0,115$
$\beta_{mm} = +0,070$	$\beta_{rr} = +0,020$	$\beta_{mm} = +0,085$	$\beta_{rr} = +0,035$	$\beta_{mm} = +0,085$	$\beta_{rr} = +0,015$
$\beta_{mr} = -0,070$	$\beta_{rm} = -0,020$	$\beta_{mr} = -0,085$	$\beta_{rm} = -0,035$	$\beta_{mr} = -0,085$	$\beta_{rm} = -0,015$

Otrzymane w ten sposób wartości intensywności oraz położenia linii poszczególnych sekwencji zostały użyte jako parametry początkowe do symulacji widma sygnału karbonylowego PiBuA zarejestrowanego w C₆D₆. Przeprowadzona symulacja sygnału C=O na poziomie pentad daje względnie dobre dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego. Ogólny kształt widma symulowanego i eksperymentalnego jest bardzo podobny, niemniej jednak obserwujemy pewne rozbieżności w położeniu, ilości jak i intensywności poszczególnych sekwencji (Rysunek 34a). Dla centralnej triady *mr* przesunięcia w widmie symulowanym różnią się w stosunku do widma eksperymentalnego, dlatego ich położenie nieznacznie skorygowano. Po wprowadzeniu korekt i dopasowaniu szerokości połówkowej piku do widma eksperymentalnego widzimy, że występuje jeszcze rozbieżność w ilości linii oraz ich intensywności (Rysunek 34b). Rozbieżność ta świadczy o obecności w widmie linii pochodzących od dłuższych sekwencji konfiguracyjnych - heptad. Zasympulowanie sygnału na poziomie heptad oraz dopasowanie szerokości piku do widma eksperymentalnego daje dobrą zgodność pomiędzy widmem symulowanym i eksperymentalnym (Rysunek 34d). Rozkład prawdopodobieństw występowania poszczególnych sekwencji wg statystyki Bernoulliego dla PiBuA i PsBuA we wszystkich trzech deuterowanych rozpuszczalnikach, wraz z wartościami przesunięć chemicznych zamieszczono w aneksie na końcu pracy (Tabele od A3 do A6).



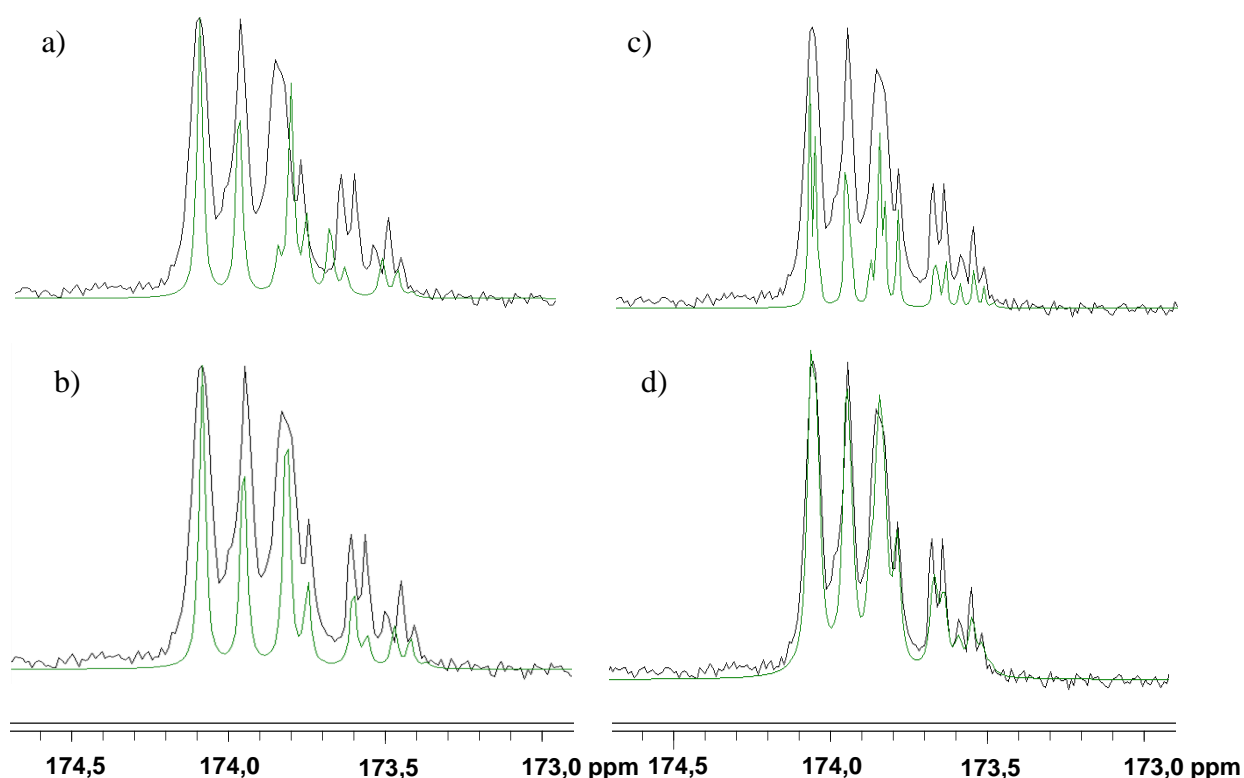
Rysunek 34 Widmo sygnału karbonylowego PiBuA w deuterowanym benzenie symulowane na poziomie pentad. Wartości przesunięć chemicznych uzyskane na drodze obliczeń inkrementalnych (a), z uwzględnieniem korekt (b) oraz na poziomie heptad (c,d) przy szerokości połówkowej 1 Hz (a, b, c) i 3 Hz (d), porównane z widmem eksperymentalnym.

Analogiczną symulację na poziomie pentad przeprowadzono dla sygnału karbonylowego widma zarejestrowanego w deuterowanym acetonie (Rysunek 35a). Również w tym wypadku należało uwzględnić korekty dla centralnej triady *mr*. Po wprowadzeniu korekt i dopasowaniu szerokości połówkowej piku do widma eksperymentalnego uzyskano bardzo dobrą zgodność pomiędzy widmem symulowanym i eksperymentalnym (Rysunek 35b,c). Tutaj symulacja na poziomie pentad jest wystarczająca, ponieważ w widmie eksperymentalnym dłuższe sekwencje nie dają osobnych sygnałów.



Rysunek 35 Widmo sygnału karbonylowego PiBuA w deuterowanym acetonie symulowane na poziomie pentad. Wartości przesunięć chemicznych uzyskane na drodze obliczeń inkrementalnych (a), z uwzględnieniem korekt (b,c) przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,b,) i 3 Hz (c), porównane z widmem eksperymentalnym.

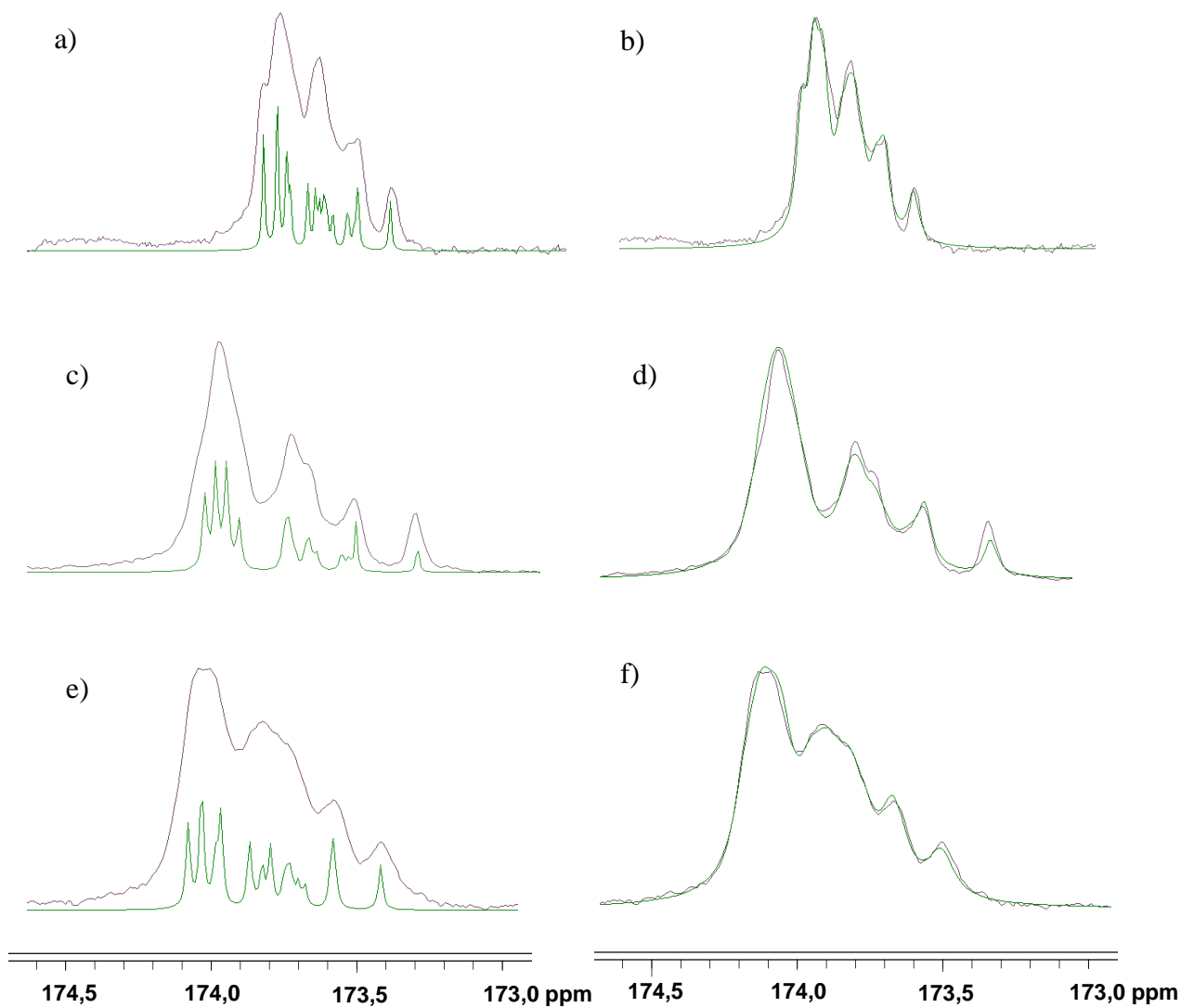
Dla sygnału karbonylowego zarejestrowanego w CDCl_3 pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym również występuje rozbieżność w przesunięciach chemicznych dla centralnej triady *mr*. (Rysunek 36). Po uwzględnieniu niewielkich korekt położenia linii *mr* otrzymujemy dla tego sygnału zarówno dobre rozdzielenie linii poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych jak i regularność rozszczepienia sygnału. Przy dobrej zgodności widma symulowanego z eksperymentalnym na poziomie pentad można jednak poprawić dopasowanie uwzględniając dłuższe sekwencje czyli heptady.



Rysunek 36 Widmo sygnału karbonylowego PiBuA w deuterowanym chloroformie symulowane na poziomie pentad. Wartości przesunięć chemicznych uzyskane na drodze obliczeń inkrementalnych (a), z uwzględnieniem korekt (b) oraz na poziomie heptad (c,d) przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,b, c) i 3 Hz (d), porównane z widmem eksperymentalnym.

Rozbieżności w położeniu linii centralnej triady *mr* w widmie symulowanym i eksperymentalnym wynikają przypuszczalnie z zastosowanej metody obliczeń. Metoda inkrementalna zakłada jedynie addytywny wpływ jednostek sąsiadujących z daną jednostką centralną, natomiast nie uwzględnia innych czynników, np. konformacji łańcucha, która może wpływać na położenie niektórych sekwencji, szczególnie centralnej triady *mr*, gdyż wartości inkrementów szacowane są przede wszystkim na podstawie położenia w widmie eksperymentalnym skrajnych linii odpowiadających sekwencjom konfiguracyjnym. Ponadto, zakładana jest niezmienna wartość danego inkrementu we wszystkich sekwencjach w jakich on występuje. Z tego właśnie względu, można wprowadzić niewielkie korekty położenia, uzyskując zdecydowanie lepsze dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego. Korekty są niewielkie, mieszczą się w przedziale od 0,01 do 0,15 ppm, ich dokładne wartości zestawiono w tabeli 15 i 16.

W ten sam sposób, na poziomie heptad przeprowadzono symulacje dla syndiotaktycznego PsBuA stosując statystykę Bernoulliego dla widm zarejestrowanych w trzech różnych rozpuszczalnikach: C_6D_6 , aceton- d_6 i $CDCl_3$ (Rysunek 37). Tak jak poprzednio należało wprowadzić niewielkie korekty dla centralnej triady *mr* (Tabela 16).



Rysunek 37 Widmo sygnału karbonylowego PsBuA zarejestrowane w trzech deuterowanych rozpuszczalnikach symulowane na poziomie heptad a) C_6D_6 przy szerokości połówkowej 1 Hz, b) C_6D_6 przy szerokości połówkowej 5 Hz c) aceton- d_6 przy szerokości połówkowej 1 Hz, d) aceton- d_6 przy szerokości połówkowej 5 Hz, e) $CDCl_3$ przy szerokości połówkowej 1 Hz, f) $CDCl_3$ przy szerokości połówkowej 5 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym.

Tabela 15 Korekty położenia dla sygnałów centralnej triady *mr* syndiotaktycznego PiBuA zarejestrowanego w trzech deuterowanych rozpuszczalnikach.

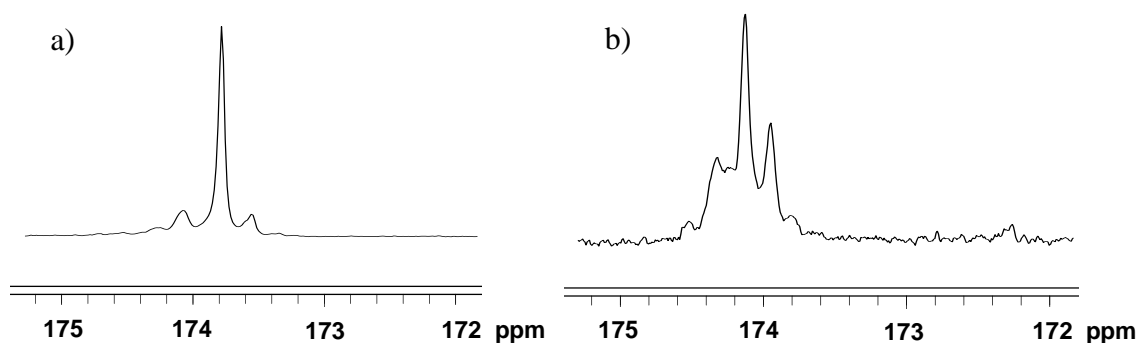
Sekuencja Homopolimer		<i>rm</i>			
		<i>Rmrr</i>	<i>rmrm</i>	<i>mmrr</i>	<i>mmrm</i>
C ₆ D ₆	przesunięcie chemiczne	174,34	174,40	174,32	174,39
	korekta	+0,05	+0,05	+0,1	-0,15
CDCl ₃	przesunięcie chemiczne	174,33	174,24	174,29	174,20
	korekta	-0,02	-0,07	0,08	0,03
aceton-d ₆	przesunięcie chemiczne	174,69	174,71	174,67	174,69
	korekta	-0,05	-0,06	0,06	0,06

Tabela 16 Korekty położenia dla sygnałów centralnej triady *mr* syndiotaktycznego P*s*BuA zarejestrowanego w trzech deuterowanych rozpuszczalnikach.

Sekuencja Homopolimer		<i>rm</i>			
		<i>Rmrr</i>	<i>rmrm</i>	<i>mmrr</i>	<i>mmrm</i>
C ₆ D ₆	przesunięcie chemiczne	172,72	172,65	172,89	172,82
	korekta	-0,04	-0,08	-0,04	—
CDCl ₃	przesunięcie chemiczne	174,05	174,01	174,19	174,15
	korekta	-0,06	—	-0,05	—
aceton-d ₆	przesunięcie chemiczne	174,43	174,40	174,60	174,57
	korekta	-0,05	-0,04	-0,06	-0,06

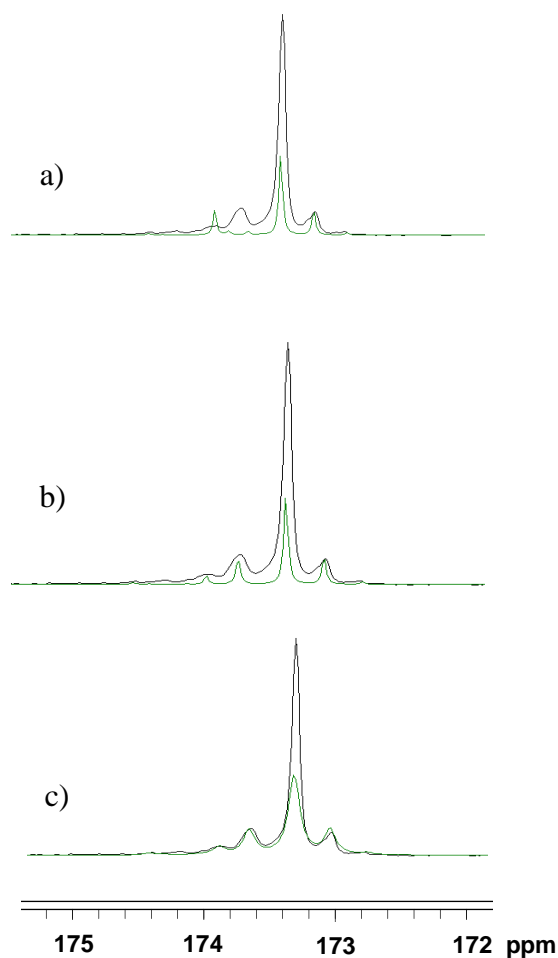
Sygnal karbonylowy izotaktycznego PiBuA i PsBuA

Porównując sygnał karbonylowy obu homopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji anionowej obserwujemy podobną zależność jak dla łańcuchów syndiotaktycznych. W widmie PiBuA obserwujemy bardzo dominujący sygnał, pentadę *mmmm*, która wskazuje na wysoką izotaktyczność łańcucha tego homopolimeru. Natomiast w przypadku PsBuA występują dodatkowe sygnały, które świadczą o występowaniu wielu sekwencji o konfiguracji mieszanej, a w konsekwencji o zdecydowanie mniejszej izotaktyczności łańcucha (Rysunek 38).



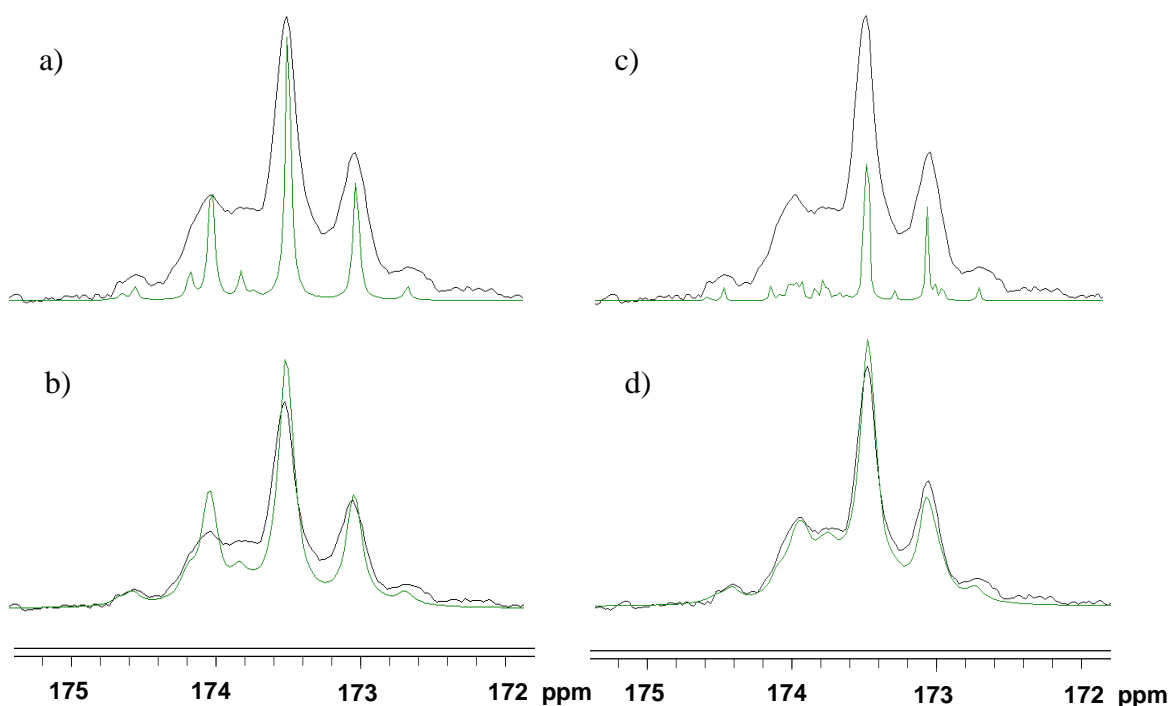
Rysunek 38 Sygnały karbonylowe widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych w CDCl_3 a) PiBuA i b) PsBuA o dominującej strukturze izotaktycznej.

Symulacja widm sygnałów karbonylowych obu izotaktycznych homopolimerów została przeprowadzona na poziomie pentad, przy użyciu statystyki Bernoulliego (Tabela A7 zamieszczona w aneksie). Dla PiBuA symulacja na tym poziomie jest wystarczająca, ponieważ w widmie nie obserwujemy sygnałów dłuższych sekwencji (Rysunek 39).



Rysunek 39 Widmo sygnału karbonylowego izotaktycznego PiBuA zarejestrowane w CDCl_3 symulowane na poziomie pentad a) wartości przesunięć chemicznych uzyskane na podstawie metody inkrementalnej b), c) z uwzględnieniem korekt, przy szerokości połówkowej 1 Hz (a,b) i 3 Hz (c), porównane z widmem eksperymentalnym.

Natomiast dla izotaktycznego PsBuA sytuacja wygląda inaczej. W tym przypadku dla symulacji na poziomie pentad obserwujemy rozbieżność w ilości jak i intensywności niektórych linii. Jednakże ogólny kształt widma symulowanego jest wyraźnie porównywalny z widmem eksperymentalnym. Tak jak w poprzednich przypadkach symulacja na poziomie heptad oraz dopasowanie szerokości połówkowej pików widma symulowanego do widma eksperymentalnego zdecydowanie polepsza symulację widma (Rysunek 40).



Rysunek 40 Widmo sygnału karbonylowego izotaktycznego PsBuA zarejestrowane w CDCl_3 symulowane a) na poziomie pentad przy szerokości połówkowej 1 Hz, b) na poziomie pentad przy szerokości połówkowej 3 Hz c) na poziomie heptad przy szerokości połówkowej 1 Hz d) na poziomie heptad przy szerokości połówkowej 3 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym.

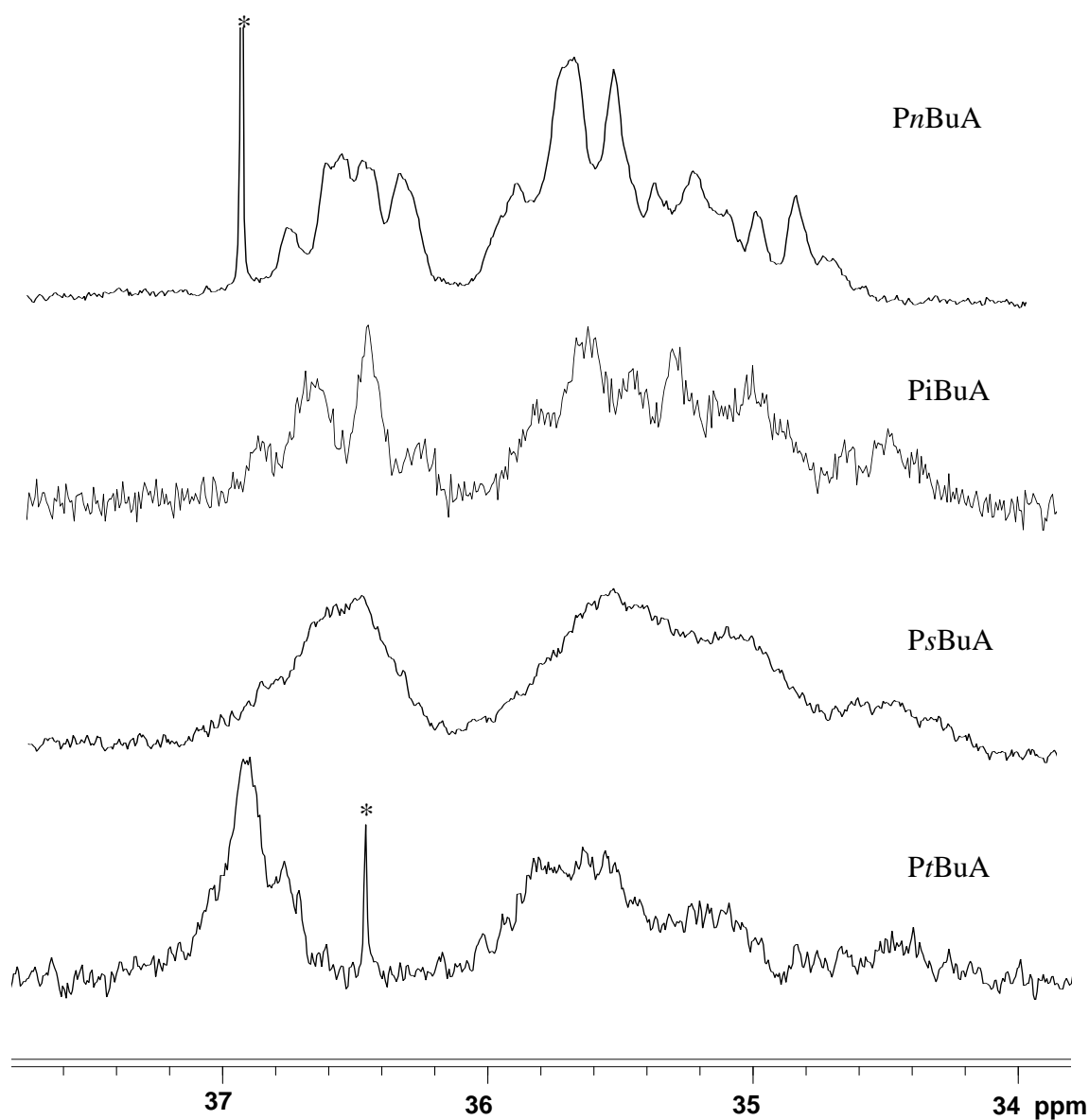
W powyższych symulacjach również zastosowano niewielkie korekty położenia niektórych sygnałów, a ich wartości zestawiono w tabeli 17. Natomiast rozkład pentad oraz heptad wg modelu Bernoulliego i wartości przesunięć poszczególnych sekwencji użyte do symulacji zamieszczono w aneksie (Tabela A7 i A8).

Tabela 17 Korekty położenia sygnałów dla centralnej triady *mr* izotaktycznego PiBuA i PsBuA zarejestrowanych w CDCl₃.

Homopolimer \ Sekwencja		<i>rm</i>			
		<i>rmrr</i>	<i>rmrm</i>	<i>mmrr</i>	<i>mmrm</i>
PiBuA	przesunięcie chemiczne	174,37	174,42	174,49	174,54
	korekta	-0,24	-0,13	-0,06	0,09
PsBuA	przesunięcie chemiczne	174,08	174,05	174,24	174,21
	korekta	-0,03	-0,09	-0,02	—

2.3. Obszar β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu

Pozostałymi badanymi homopolimerami akrylowymi były: poli(akrylan *n*-butylu) oraz poli(akrylan *tert*-butylu). Układy te były już szczegółowo badane przez Piotra Bujaka^{48,49} który analizował sygnały karbonyłowe, ale nie rozpatrywał zakresu węgli metylenowych z głównego łańcucha, β -CH₂. Stąd interesującym wydawało się porównanie obszarów sygnałów β -CH₂ wszystkich czterech poliakrylanów butylu. Rysunek 41 przedstawia zestawienie widm 100 MHz ¹³C NMR sygnałów metylenowych homopolimerów akrylowych.



Rysunek 41 Zakres sygnałów metylenowych w widmach 100 MHz ¹³C NMR homopolimerów akrylanów butylu otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze (* - zanieczyszczenie).

We wszystkich badanych poliakrylanach sygnał β -CH₂ obejmuje praktycznie identyczny zakres około 3,5 ppm mieszczący się granicach od 34,0 do 37,5 ppm. Obserwujemy również wyraźny podział całego pasma na obszar diady *r* (34,0 - 36,2 ppm) i diady *m* (36,2 - 37,5 ppm). Dalsze rozszczepienia sygnału na poziomie heksad konfiguracyjnych obserwujemy dla PiBuA oraz PnBuA, natomiast dla pozostałych dwóch homopolimerów: P*s*BuA oraz P*t*BuA, ze względu na zdecydowanie mniejszą rozdzielczość osobne sygnały pochodzące od dłuższych sekwencji nie są widoczne. Niemniej jednak ogólny kształt sygnału jest porównywalny dla wszystkich czterech poliakrylanów.

2.4. Obliczenia inkrementalne dla sekwencji konfiguracyjnych sygnałów metylenowych poliakrylanów butylu

Wartości udziałów triad otrzymanych homopolimerów można uzyskać poprzez integrację sygnału grupy α -CH, w którym sygnały triad są rozdzielone aż do linii podstawowej. Dane z integracji zestawiono w tabeli 18. Na podstawie uzyskanych wartości można stwierdzić, że dla PnBuA oraz PiBuA udziały poszczególnych triad są niemal takie same. Podobna zależność występuje dla PsBuA oraz PtBuA.

Tabela 18 Udziały triad badanych homopolimerów akrylanów butylu uzyskane z integracji sygnału α -CH.

Triady (sygnał α -CH)	Homopolimery akrylanów butylu			
	PnBuA	PiBuA	PsBuA	PtBuA
<i>rr</i>	0,523	0,544	0,340	0,375
<i>rm</i>	0,412	0,404	0,520	0,495
<i>mm</i>	0,065	0,052	0,140	0,130

Stosując podstawowe zależności między triadami i diadami dla wszystkich homopolimerów obliczono prawdopodobieństwo występowania diad:

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{rm})$$

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{rm})$$

i otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19 Prawdopodobieństwo występowania diad uzyskane z integracji sygnału α -CH dla homopolimerów akrylanów butylu.

Diady (sygnał α -CH)	Homopolimery akrylanów butylu			
	PnBuA	PiBuA	PsBuA	PtBuA
<i>r</i>	0,729	0,746	0,600	0,623
<i>m</i>	0,271	0,254	0,400	0,377

Porównując wyniki z tabeli 20 i 21 widzimy, że wartości udziałów diad konfiguracyjnych obliczone z triad sygnału α -CH są porównywalne z wartościami uzyskanymi z bezpośredniej integracji sygnału β -CH₂ badanych homopolimerów.

Tabela 20 Udziały diad uzyskane z integracji sygnałów β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu.

Diady (sygnał β -CH ₂)	Homopolimery akrylanów butylu			
	PnBuA	PiBuA	PsBuA	PtBuA
<i>r</i>	0,715	0,729	0,656	0,637
<i>m</i>	0,285	0,271	0,344	0,363

Na podstawie uzyskanych wartości udziałów triad w sygnale karbonylowym poliakrylanów butylu również można potwierdzić dominację występowania struktur syndiotaktycznych w PiBuA i PnBuA (Tabela 21).

Tabela 21 Udziały triad uzyskane z integracji sygnału C=O dla homopolimerów akrylanów butylu.

Triady (sygnał C=O)	Homopolimery akrylanów butylu			
	PnBuA	PiBuA	PsBuA	PtBuA
<i>rr</i>	0,531	0,557	0,360	0,388
<i>rm</i>	0,395	0,379	0,480	0,470
<i>mm</i>	0,073	0,064	0,160	0,143

Wykorzystując wartości udziałów triad konfiguracyjnych można obliczyć prawdopodobieństwa występowania dłuższych parzystych sekwencji konfiguracyjnych według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu. Udziały tetrad i heksad dla PiBuA zamieszczono w tabeli 22 (dla PnBuA dane zamieszczono w aneksie, Tabela A9). Na podstawie przedstawionych wyników możemy dla obszaru β -CH₂ stwierdzić niewielkie różnice w rozkładzie sekwencji pomiędzy obiema statystykami, niemniej jednak w tym wypadku statystyka Markowa I rzędu lepiej opisuje budowę łańcucha polimerowego. Rozkłady sekwencji obliczone zgodnie z modelem Markowa I rzędu dla wszystkich homopolimerów akrylanów butylu przedstawiono w tabeli 23.

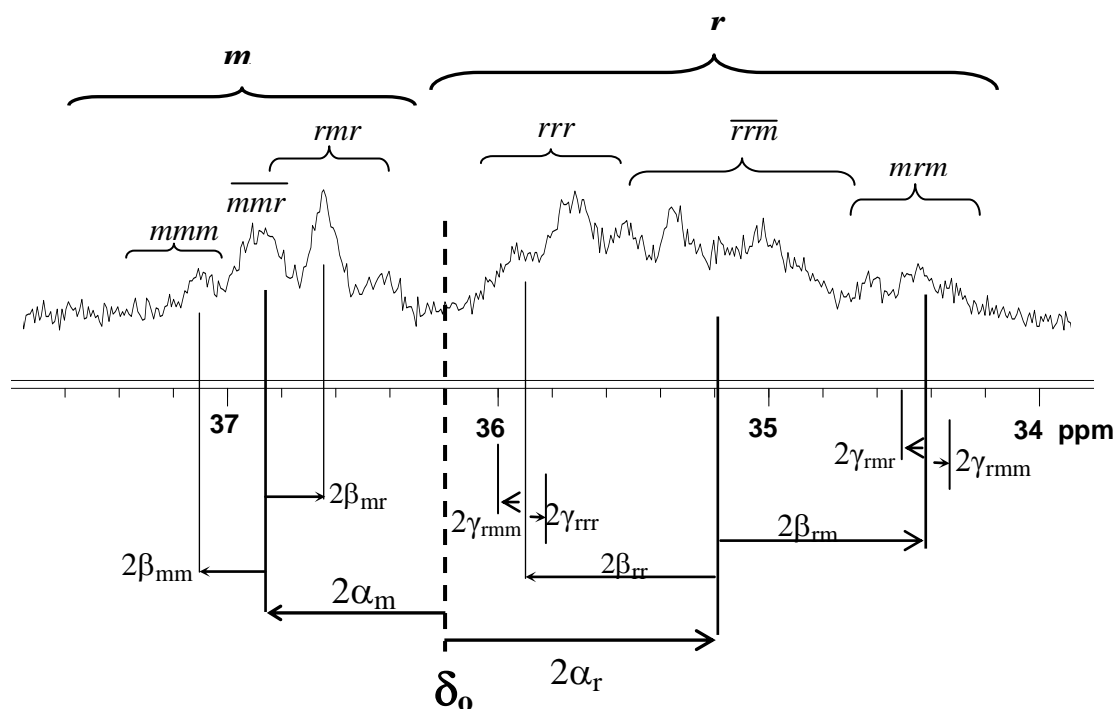
Tabela 22 Porównanie rozkładów sekwencji dla PiBuA obliczone wg statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo	
		Bernoulli	Markowa I rzędu
<i>Tetrazy</i>	<i>rrr</i>	0,4152	0,3967
	<i>rrm</i>	0,2827	0,2946
	<i>mrmm</i>	0,0481	0,0547
	<i>rmr</i>	0,1414	0,1606
	<i>mmr</i>	0,0963	0,0827
	<i>mmm</i>	0,0164	0,0106
<i>Heksady</i>	<i>rrrrr</i>	0,2310	0,2109
	<i>mrrrr</i>	0,1573	0,1567
	<i>mrrrm</i>	0,0268	0,0291
	<i>rrrmr</i>	0,1573	0,1709
	<i>rrrmm</i>	0,0536	0,0440
	<i>mrrmr</i>	0,0536	0,0634
	<i>mrrmm</i>	0,0182	0,0163
	<i>rmrmr</i>	0,0268	0,0346
	<i>mmrmr</i>	0,0182	0,0178
	<i>mmrmm</i>	0,0031	0,0023
	<i>rrmrr</i>	0,0787	0,0854
	<i>mrmmr</i>	0,0536	0,0634
	<i>mrmm</i>	0,0091	0,0118
	<i>rmmrr</i>	0,0536	0,0480
	<i>mmmmr</i>	0,0182	0,0123
	<i>rmmm</i>	0,0182	0,0178
	<i>mmmm</i>	0,0062	0,0046
	<i>rmmmr</i>	0,0091	0,0067
	<i>mmmmr</i>	0,0062	0,0035
	<i>mmmmm</i>	0,0011	0,0004

Tabela 23 Udziały sekwencji obliczone wg statystyki Markowa I rzędu dla homopolimerów akrylanów butylu.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo			
		PnBuA	PiBuA	PsBuA	PrBuA
<i>Tetrazy</i>	<i>rrr</i>	0,3752	0,3967	0,1927	0,2259
	<i>rrm</i>	0,2956	0,2946	0,2947	0,2982
	<i>mrm</i>	0,0582	0,0547	0,1127	0,0984
	<i>rmr</i>	0,1566	0,1606	0,1690	0,1623
	<i>mmr</i>	0,0988	0,0827	0,1820	0,1705
	<i>mmm</i>	0,0156	0,0106	0,0490	0,0448
<i>Heksady</i>	<i>rrrrr</i>	0,1931	0,2109	0,0619	0,0820
	<i>mrrrr</i>	0,1521	0,1567	0,0946	0,1082
	<i>mrrrm</i>	0,0300	0,0291	0,0362	0,0357
	<i>rrrrm</i>	0,1612	0,1709	0,1085	0,1178
	<i>rrrrm</i>	0,0509	0,0440	0,0584	0,0619
	<i>mrrmr</i>	0,0635	0,0634	0,0830	0,0777
	<i>mrrmm</i>	0,0200	0,0163	0,0447	0,0408
	<i>rmrmr</i>	0,0336	0,0346	0,0476	0,0423
	<i>mmrmr</i>	0,0212	0,0178	0,0513	0,0444
	<i>mmrmm</i>	0,0033	0,0023	0,0138	0,0117
	<i>rrmrr</i>	0,0806	0,0854	0,0543	0,0589
	<i>mrmmr</i>	0,0635	0,0634	0,0830	0,0777
	<i>mmrm</i>	0,0125	0,0118	0,0317	0,0257
	<i>rmrmr</i>	0,0539	0,0480	0,0670	0,0673
	<i>mmmr</i>	0,0170	0,0123	0,0361	0,0354
	<i>rmrm</i>	0,0212	0,0178	0,0513	0,0444
	<i>mmmr</i>	0,0067	0,0046	0,0276	0,0233
	<i>rmmmr</i>	0,0090	0,0067	0,0207	0,0192
	<i>mmmmr</i>	0,0057	0,0035	0,0223	0,0202
	<i>mmmm</i>	0,0009	0,0004	0,0060	0,0053

Kolejnym parametrem niezbędnym do symulacji widm jest położenie linii (wartość przesunięć chemicznych) poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych. Ustalenie inkrementów dla sygnałów β -CH₂ badanych homopolimerów akrylanów butylu, w których widać rozszczepienie aż po heksady przedstawia rysunek 42.



Rysunek 42 Zasada przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego w widmie 100 MHz ^{13}C NMR PiBuA w CDCl_3 .

Tak więc np. położenie linii heksady *rrrmr* można obliczyć jako przesunięcie sygnału niezakłóconego, δ_0 , spowodowane wpływem dwóch najbliższych sąsiadów w konfiguracji *r*, 2 inkrementy α_r , dwóch kolejnych sąsiadów (β) w konfiguracji *r* i *m*, ale poprzez konfiguracje *r* bliższego sąsiada (jeden inkrement β_{rr} , drugi β_{rm}) oraz dwóch następnych sąsiadów (γ) w konfiguracji *r*:

$$\delta_{rrrmr} = \delta_0 + 2\alpha_r + \beta_{rr} + \beta_{rm} + \gamma_{rrr} + \gamma_{rmr}$$

Wartości inkrementów dla wszystkich badanych homopolimerów zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24 Wartości inkrementów α , β i γ (ppm) dla sygnałów metylenowych β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu dla widm zarejestrowanych w CDCl₃.

PnBuA		PiBuA	
$\delta_0 = 35,98$		$\delta_0 = 35,31$	
$\alpha_m = +0,210$	$\alpha_r = -0,480$	$\alpha_m = +0,630$	$\alpha_r = -0,170$
$\beta_{mm} = +0,145$	$\beta_{rr} = +0,320$	$\beta_{mm} = +0,110$	$\beta_{rr} = +0,390$
$\beta_{mr} = -0,098$	$\beta_{rm} = -0,350$	$\beta_{mr} = -0,089$	$\beta_{rm} = -0,320$
$\gamma_{mmm} = +0,02$	$\gamma_{rrr} = -0,09$	$\gamma_{mmm} = +0,02$	$\gamma_{rrr} = -0,08$
$\gamma_{rmm} = -0,04$	$\gamma_{mrr} = +0,06$	$\gamma_{rmm} = -0,05$	$\gamma_{mrr} = +0,01$
$\gamma_{mrmm} = -0,06$	$\gamma_{rmrr} = +0,04$	$\gamma_{mrmm} = -0,01$	$\gamma_{rmrr} = +0,05$
$\gamma_{rrmm} = +0,09$	$\gamma_{mmrr} = -0,02$	$\gamma_{rrmm} = +0,08$	$\gamma_{mmrr} = -0,02$

PsBuA		PtBuA	
$\delta_0 = 36,34$		$\delta_0 = 36,86$	
$\alpha_m = +0,260$	$\alpha_r = -0,550$	$\alpha_m = +0,290$	$\alpha_r = -0,650$
$\beta_{mm} = +0,200$	$\beta_{rr} = +0,210$	$\beta_{mm} = +0,075$	$\beta_{rr} = +0,270$
$\beta_{mr} = -0,095$	$\beta_{rm} = -0,480$	$\beta_{mr} = -0,050$	$\beta_{rm} = -0,570$
$\gamma_{mmm} = +0,04$	$\gamma_{rrr} = -0,08$	$\gamma_{mmm} = +0,03$	$\gamma_{rrr} = -0,05$
$\gamma_{rmm} = -0,04$	$\gamma_{mrr} = +0,06$	$\gamma_{rmm} = -0,02$	$\gamma_{mrr} = +0,02$
$\gamma_{mrmm} = -0,06$	$\gamma_{rmrr} = +0,04$	$\gamma_{mrmm} = -0,02$	$\gamma_{rmrr} = +0,02$
$\gamma_{rrmm} = +0,08$	$\gamma_{mmrr} = -0,04$	$\gamma_{rrmm} = +0,05$	$\gamma_{mmrr} = -0,03$

Do symulacji sygnałów β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu wykorzystano rozkład sekwencji oraz wartości przesunięć chemicznych heksad obliczonych inkrementalnie (Tabela 25). Na rysunku 43 przedstawiono symulacje na poziomie heksad, w których użyto przesunięcia chemiczne poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych obliczone bezpośrednio metodą inkrementalną. Można zauważyć, że symulacja taka daje względnie dobre dopasowanie do widma eksperymentalnego, za wyjątkiem przesunięć dla centralnej tetrady *rrm*. Podobną zależność obserwowaliśmy dla centralnej triady *mr* sygnału karbonylowego. Analogicznie można zatem wprowadzić niewielkie korekty przesunięć dla centralnej tetrady *rrm* (Tabela 26). Pomimo tego, że w sygnałach β -CH₂ dwóch homopolimerów (PsBuA i PtBuA) nie obserwujemy osobnych sygnałów dłuższych

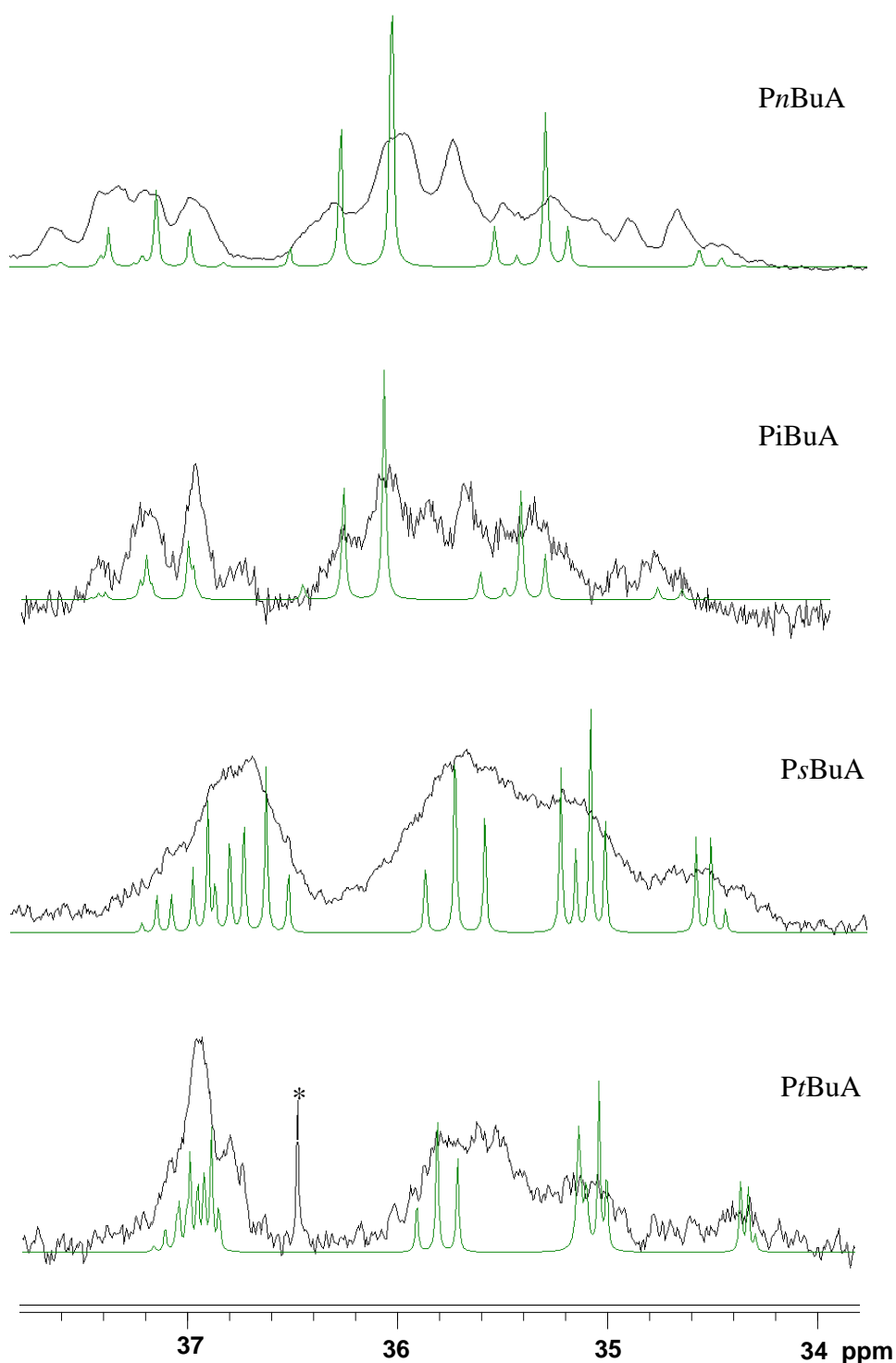
sekwencji, to również w tym przypadku warto zastosować symulację na poziomie heksad, która daje bardzo dobre „wypełnienie” widma i lepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych.

Tabela 25 Wartości przesunięć chemicznych użytych do symulacji widm homopolimerów akrylanów butylu zarejestrowanych w CDCl_3

Przesunięcie chemiczne δ [ppm] Sekwencja		PnBuA	PiBuA	PsBuA	PtBuA
Heksady	<i>rrrrr</i>	35,49	35,59	35,50	36,00
	<i>mrrrr</i>	35,67	35,76	35,66	36,11
	<i>mrrrm</i>	35,85	35,93	35,82	36,22
	<i>rrrmr</i>	35,27	34,96	35,38	35,79
	<i>rrrmm</i>	34,48	34,62	34,48	35,64
	<i>mrrmr</i>	34,92	35,40	35,09	35,34
	<i>mrrmm</i>	35,09	35,08	35,01	35,19
	<i>rmrmr</i>	34,40	34,44	34,36	34,47
	<i>mmrmr</i>	34,32	34,34	34,28	34,43
	<i>mmrmm</i>	34,24	34,24	34,2	34,39
	<i>rrmrr</i>	36,32	36,41	36,8	37,37
	<i>mrmmr</i>	36,20	36,39	36,68	37,33
	<i>mrmm</i>	36,08	36,37	36,56	37,29
	<i>rmmr</i>	36,49	36,58	36,99	37,44
	<i>mmmr</i>	36,52	36,61	37,07	37,50
	<i>rmrm</i>	36,37	36,56	36,87	37,40
	<i>mmrm</i>	36,40	36,59	36,95	37,46
	<i>rmmmr</i>	36,66	36,76	37,19	37,52
	<i>mmmmr</i>	36,69	36,79	37,27	37,58
	<i>mmmmm</i>	36,72	36,82	37,35	37,64

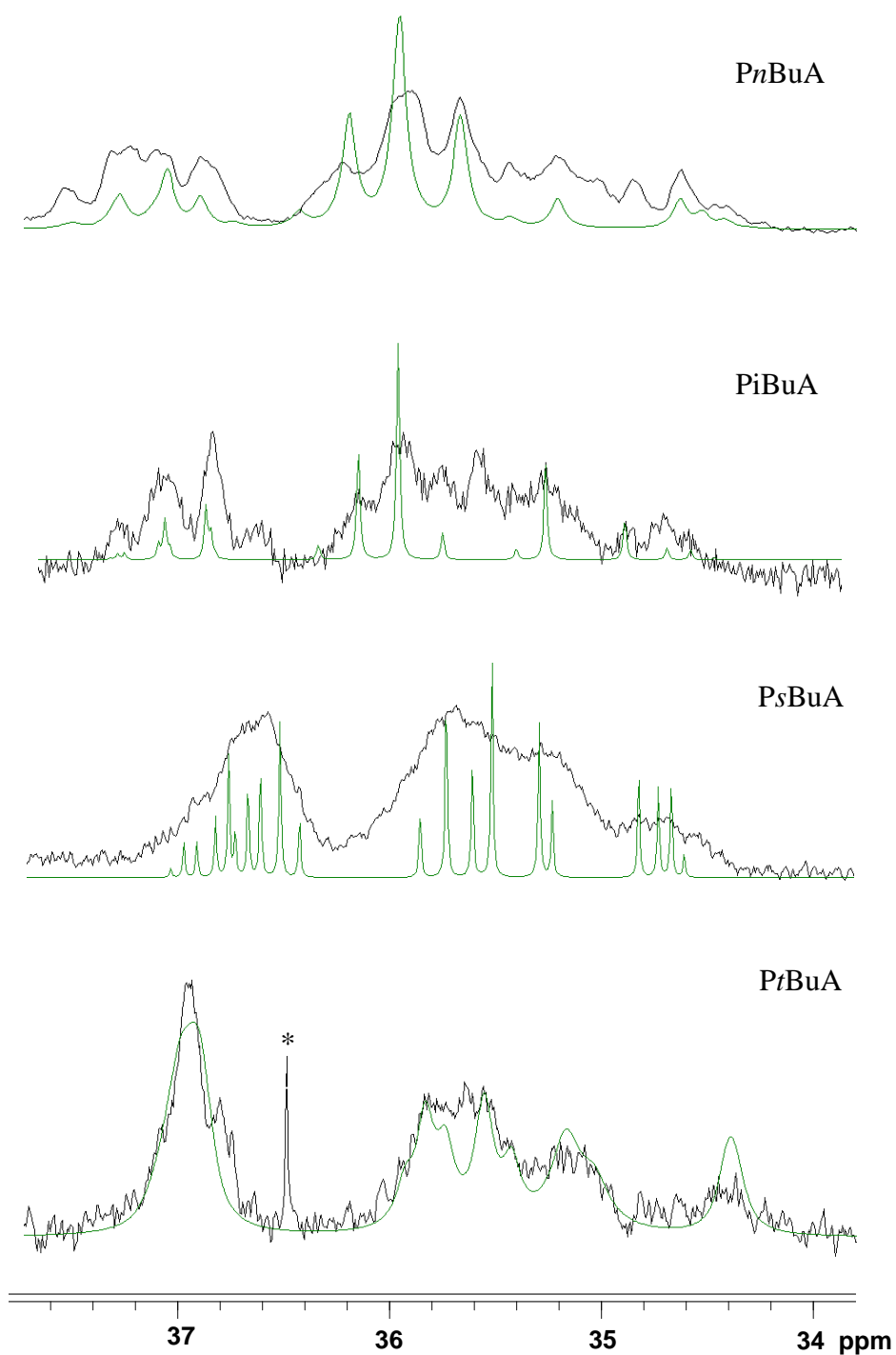
Tabela 26 Korekty położenia linii centralnej tetrazy *rrm* homopolimerów akrylanów butylu.

Homopolimer \ Sekwencja		<i>rrm</i>			
		<i>rrrmr</i>	<i>rrrmm</i>	<i>mrrmr</i>	<i>mrrmm</i>
PnBuA	przesunięcie chemiczne	34,94	34,86	35,12	35,04
	korekta	+0,33	-0,38	-0,20	+0,05
PiBuA	przesunięcie chemiczne	35,015	34,915	35,185	35,09
	korekta	-0,055	-0,295	+0,215	-
PsBuA	przesunięcie chemiczne	34,90	34,82	35,07	34,99
	korekta	+0,48	-0,34	-	-
PtBuA	przesunięcie chemiczne	35,23	35,19	35,34	35,30
	korekta	+0,56	+0,45	-	-0,11

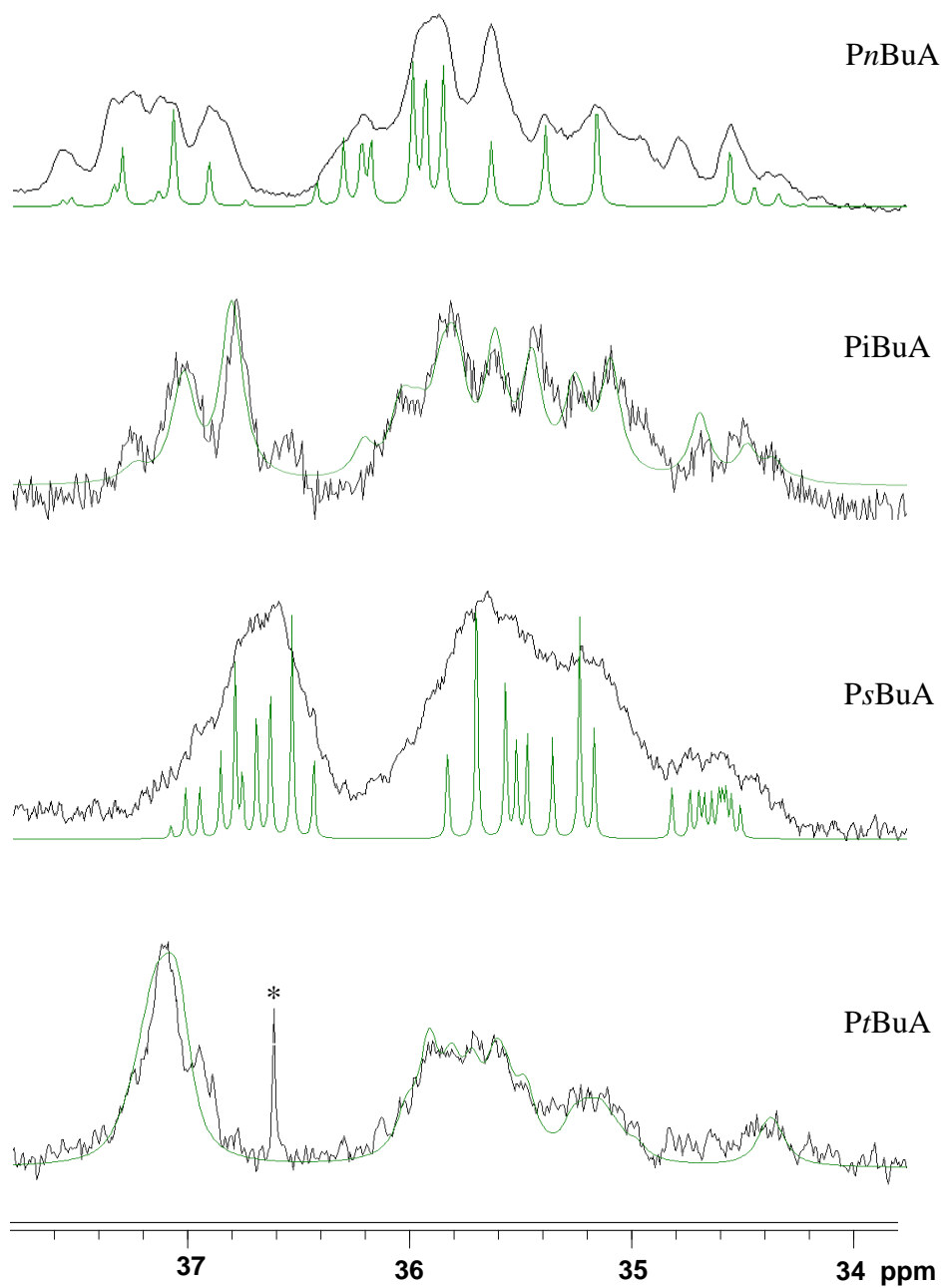


Rysunek 43 Symulacja sygnału β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu w CDCl₃ na poziomie heksad z zastosowaniem statystyki Markowa I rzędu (przesunięcia chemiczne obliczone inkrementalnie, szerokość połówkowa 1 Hz) (* – zanieczyszczenie nie uwzględnione przy symulacji)

Na rysunku 44 (a, d) przedstawiono widma symulowane przy niewielkiej szerokości połówkowej (1 Hz), która pozwala dokładnie pokazać położenie wszystkich linii na widmie. Natomiast szerokość połówkowa 8 Hz pozwala dopasować widmo symulowane do widma eksperymentalnego (Rysunek 44b,c). Po dopasowaniu widma symulowanego do eksperymentalnego widzimy, że symulacja widma nie oddaje dokładnie danych eksperymentalnych, szczególnie występuje rozbieżność w ilości i intensywności niektórych linii, co może świadczyć o tym, że widoczne w widmie sygnały reprezentują linie dłuższych sekwencji, czyli oktaed konfiguracyjnych. Dlatego najbardziej dominujące heksady rozdzielono na odpowiednie oktaedy. Dla PiBuA heksadę *rrrrr* rozczepiono na dwie oktaedy: *rrrrrrr* przy 35,57 ppm i *rrrrrrm* przy 35,61 ppm, heksadę *rrrrm* na oktaedę *rrrrrmr* przy 35,74 ppm i *rrrrrmm* przy 35,77 ppm oraz heksadę *rrrmr* na odpowiednie oktaedy *rrrrrmr* przy 34,96 ppm i *rrrrrmr* przy 35,10 ppm. Dla pozostałych homopolimerów rozczepienie poszczególnych heksad na oktaedy zamieszczono w aneksie (Tabele A10, A11, A12). Przy takim rozdzieleniu linii otrzymano bardzo dobrą zgodność z widmem eksperymentalnym, zarówno co do ilości jak i położenia sygnałów (Rysunek 45) Pomimo tego, że dla PsBuA i PtBuA pojedyncze heksady, a zwłaszcza oktaedy nie są widoczne, to jednak sygnały na widmie eksperymentalnym są znacznie poszerzone i dlatego symulacje również i w tym przypadku warto przeprowadzić na poziomie dłuższych sekwencji (heksad, a nawet oktaed), co daje bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi.



Rysunek 44 Symulacja sygnału β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu w CDCl₃ na poziomie heksad z zastosowaniem statystyki Markowa I rzędu oraz z uwzględnieniem korekt położenia linii. Szerokość połowkowa 1 Hz (b,c) oraz 8 Hz (a, d), (* – zanieczyszczenie, nie uwzględnione przy symulacji)



Rysunek 45 Symulacja sygnału β -CH₂ homopolimerów akrylanów butylu w CDCl₃ na poziomie oktał z zastosowaniem statystyki Markowa I rzędu. Szerokość połówkowa 1 Hz (a,c) oraz 8 Hz (b, d), (* – zanieczyszczenie, nie uwzględnione przy symulacji)

3. Masa molowa i temperatura zeszklenia badanych homopolimerów

Masy molowe otrzymanych homopolimerów wyznaczono stosując metodę chromatografii żelowej (GPC), natomiast wartości temperatur zeszklenia uzyskano stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) (Tabela 27). Porównując masy molowe badanych polimerów, największe wartości masowo średnich mas molowych (M_w) uzyskano dla polimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej natomiast najniższe wartości M_w dla polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji anionowej. Podobną zależność obserwuje się dla wartości temperatur zeszklenia - wraz ze wzrostem wartości M_w rośnie wartość temperatury zeszklenia.

Tabela 27 Masy molowe, temperatura zeszklenia oraz dyspersyjność badanych homopolimerów.

Polimer	Metoda polimeryzacji	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	DI	T_g [K]
PMMA	anionowa	14 730	55 974	3,8	312,2
	rodnikowa r-r	32 980	89 870	2,7	388,2
	emulsyjna	283 300	742 900	2,6	395,1
PtBuMA	anionowa	6 569	26 740	4,0	354,3
	rodnikowa r-r	27 500	51 250	1,8	391,0
	emulsyjna	365 300	874 900	2,4	393,0
PtBuA	anionowa	41 230	87 340	2,1	304,8
	rodnikowa r-r	51 760	111 400	2,2	312,9
	emulsyjna	89 990	235 000	2,6	321,3
PnBuA	anionowa	15 560	123 200	7,9	193,9
	rodnikowa r-r	60 140	124 600	2,1	223,8
	emulsyjna	264 000	792 900	3,0	227,5
PiBuA	anionowa	17 680	54 530	3,1	245,8
	rodnikowa r-r	36 650	83 410	2,3	249,7
	emulsyjna	94 250	349 600	3,7	252,9
PsBuA	anionowa	32 000	63 700	2,0	237,5
	rodnikowa r-r	155 000	254 000	1,6	260,8
	emulsyjna	245 000	502 000	2,0	261,8

4. *Kopolimery metakrylowo-akrylowe*

Ze względu na możliwość zastosowania badanych kopolimerów w produkcji materiałów powłokotwórczych, a także na podstawie wyników otrzymanych z analizy sygnałów metylenowych, β -CH₂, badanych poliakrylanów butylu, do dalszej analizy mikrostrukturalnej wybrano następujące układy komonomerów: metakrylan metylu/akrylan izobutylu, metakrylan metylu/akrylan *sec*-butylu, metakrylan *tert*-butylu/akrylan izobutylu oraz metakrylan *tert*-butylu/akrylan *n*-butylu. Analiza mikrostrukturalna kopolimerów (met)akrylowych sprowadza się do określenia rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych, bowiem w przypadku kopolimerów do omawianych przy homopolimerach efektów konfiguracyjnych dochodzi czynnik składu, czyli udziału poszczególnych komonomerów oraz ich rozłożenie wzdłuż łańcucha, natomiast efekty regioregularności, podobnie jak dla homopolimerów akrylowych, są pomijalnie małe. W analizie mikrostrukturalnej homopolimerów stosuje się między innymi porównanie próbek homopolimerów o różnej konfiguracji łańcucha, otrzymanych w wyniku zastosowania różnych metod polimeryzacji np. rodnikowej i jonowej. Porównanie odpowiednich obszarów widm ¹³C NMR homopolimerów o różnej konfiguracji łańcucha i dopasowanie rozkładu statystycznego pozwala na precyzyjne przypisanie poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych. Natomiast w analizie kopolimerów można dodatkowo porównywać widma kopolimerów z widmami odpowiednich homopolimerów oraz analizować próbki kopolimerów o różnym składzie. Dzięki czemu zestawienie odpowiednich obszarów widm ¹³C NMR kopolimerów i porównanie różnic intensywności sygnałów sekwencji mieszanych z zastosowaną statystyką pozwala na przypisanie większości linii, natomiast w przypadku niejednoznacznej atrybucji można potwierdzić przypisanie linii poprzez komputerową symulację widma.

4.1. Wyznaczenie współczynników reaktywności badanych komonomerów

W analizie mikrostrukturalnej kopolimerów wykorzystuje się próbki kopolimerów o zróżnicowanym składzie, dlatego bardzo przydatna jest znajomość współczynników reaktywności poszczególnych komonomerów. Na potrzeby niniejszej pracy współczynniki reaktywności wyznaczono dla wszystkich czterech układów komonomerów: metakrylan metylu/akrylan izobutyłu, metakrylan metylu/akrylan *sec*-butyłu, metakrylan *tert*-butyłu/akrylan izobutyłu oraz metakrylan *tert*-butyłu/akrylan *n*-butyłu.

W procesie kopolimeryzacji dwóch monomerów M_1 i M_2 , współczynnik reaktywności, r_1 , jest zdefiniowany jako stosunek k_{11}/k_{12} , gdzie k_{11} to stała szybkości przyłączania się rodnika do własnego monomeru (homopropagacja), a k_{12} to stała szybkości przyłączania się rodnika do drugiego monomeru (kopropagacja). Zatem współczynnik reaktywności r_2 można zdefiniować na tej samej zasadzie⁹⁴. W zależności od wartości współczynników reaktywności otrzymuje się kopolimery o różnym składzie. Dla układu metakrylan/akrylan zazwyczaj $r_1 > 1 > r_2$, gdzie r_1 jest współczynnikiem reaktywności monomeru metakrylowego, a r_2 współczynnikiem monomeru akrylowego. W trakcie reakcji kopolimeryzacji w pierwszej kolejności następuje wzbogacenie kopolimeru w komonomer metakrylowy, ponieważ preferowana jest reakcja rodników z monomerem metakrylowym⁹⁵.

Do wyznaczenia współczynników reaktywności zastosowano metodę Jaacksa, która opiera się na uproszczonym równaniu składu. Stosuje się tutaj nadmiar jednego z monomerów (M_1) w stosunku do drugiego (M_2). W rezultacie wzrost łańcucha odbywa się niemal wyłącznie poprzez addycję wolnych rodników do monomeru M_1 , a konsumpcja monomeru M_2 może zostać pominięta⁹⁶. W przypadku badanych układów komonomerów, współczynniki reaktywności zostały już wcześniej wyznaczone dla systemu metakrylan metylu-akrylan izobutyłu. W literaturze pojawiły się na ten temat dwie prace, Brosse'a⁹² i Bevingtona⁹⁷. W pierwszej z nich⁹², gdy reakcję kopolimeryzacji prowadzono w temperaturze 20 °C, a układ inicjowano promieniowaniem UV, otrzymano następujące wartości współczynników $r_1 = 4,1 \pm 0,5$ i $r_2 = 0,135 \pm 0,04$. W drugiej publikacji⁹⁷ kopolimeryzacja przebiegała w temperaturze 60 °C, inicjatorem reakcji był AIBN, a współczynniki miały wartości: $r_1 = 1,71$ i $r_2 = 0,20$. Różnice w otrzymanych wartościach można wytłumaczyć tym, że w każdym przypadku reakcje kopolimeryzacji przebiegały w różnych temperaturach, a wartości współczynników reaktywności zależą wykładniczo od temperatury zgodnie w równaniem Arrheniusa:

$$k = A \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

gdzie, A – czynnik przedwykładniczy, R – stała gazowa, T – temperatura [K], E- energia aktywacji.

W ramach badań własnych reakcję kopolimeryzacji prowadzono w innych warunkach niż w cytowanych pracach, dlatego koniecznym było wyznaczenie na nowo współczynników reaktywności dla wszystkich badanych układów. Kopolimeryzacje prowadzono w roztworze 2-butanonu, w temperaturze 78°C, a inicjatorem reakcji był AIBN. Poniżej przedstawiono szczegółowo proces wyznaczania współczynników dla układu metakrylan metylu-akrylan izobutyłu. Natomiast dla pozostałych układów komonomerów dane zamieszczono w aneksie (Rysunek A1, A2, A3).

Układ metakrylan metylu-akrylan izobutyłu

W pierwszym etapie wyznaczono współczynnik reaktywności dla metakrylanu metylu. Zatem pierwszą reakcję kopolimeryzacji przeprowadzono z nadmiarem tego monomeru i 5% wag. udziałem akrylanu izobutyłu. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano w określonych odstępach czasu i analizowano je na podstawie widm ^1H NMR. Współczynnik reaktywności wyznaczono na podstawie wartości z integracji sygnałów winylowych monomerów ($\delta_{\text{MMA}}=5,50$ ppm, $\delta_{\text{iBuA}}=5,76$ ppm), natomiast zastosowany w reakcji rozpuszczalnik, 2-butanon, stanowił wewnętrzny wzorzec ($\delta=2,08$ ppm). W tabeli 28 przedstawiono zmiany stężenia monomeru w trakcie procesu kopolimeryzacji oraz wartość $-\ln([MMA]_t/[MMA]_0)$.

Współczynnik reaktywności monomeru metakrylowego można obliczyć na podstawie uproszczonego równania składu:

$$\ln \frac{[M_1]_t}{[M_1]_0} = r_1 \ln \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0}$$

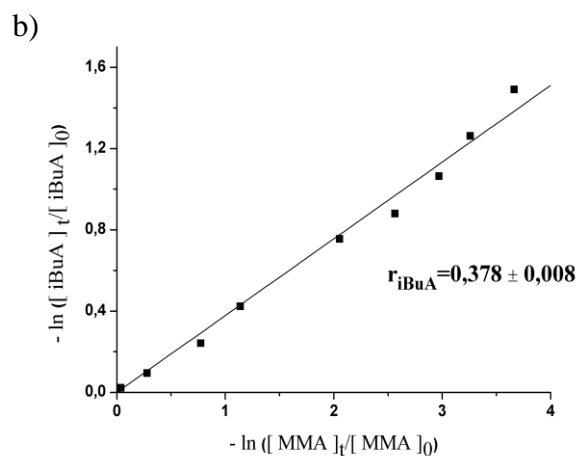
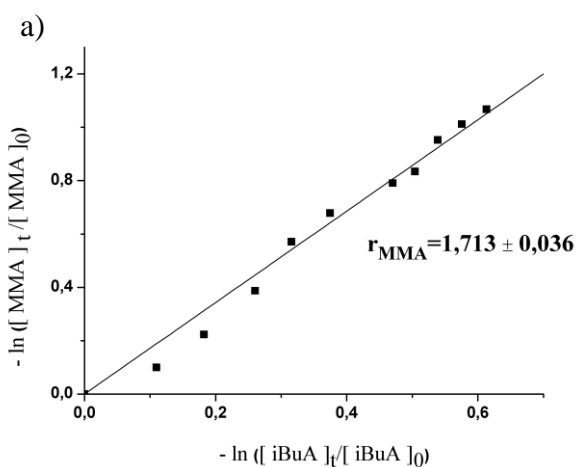
gdzie, $[M_1]_0$ i $[M_2]_0$ - stężenie początkowe monomerów

$[M_1]_t$ i $[M_2]_t$ - stężenie nieprzereagowanych monomerów w trakcie trwania polimeryzacji

Zatem wartość współczynnika reaktywności MMA (r_{MMA}) można obliczyć z nachylenia krzywej wykresu przedstawionego na rysunku 46a.

Tabela 28 Zależność stopnia przereagowania metakrylanu metylu od czasu kopolimeryzacji z akrylanem izobutyłu, stosunek wagowy monomerów MMA/iBuA=95/5.

Lp.	Czas [min]	Nieprzereagowany MMA (%)	$-\ln([MMA]_t/[MMA]_0)$
1	0	100	0
2	30	90,5	0,099
3	60	80,0	0,223
4	90	67,9	0,387
5	120	56,5	0,570
6	150	50,8	0,678
7	180	45,4	0,790
8	210	43,4	0,835
9	240	38,6	0,952
10	270	36,4	1,012
11	300	34,4	1,067



Rysunek 46 Wykres Jaacksa dla rodnikowej kopolimeryzacji MMA z iBuA, stosunek wagowy monomerów a) 95:5, b) 5:95.

W celu wyznaczenia drugiego współczynnika reaktywności, reakcję kopolimeryzacji prowadzono tym razem z nadmiarem monomeru akrylowego, iBuA. Tak jak poprzednio próbki mieszaniny reakcyjnej pobierano w określonych odstępach czasu, a na podstawie danych z integracji poszczególnych sygnałów w widmach ^1H NMR wyznaczono wartość $-\ln([\text{iBuA}]_t/[\text{iBuA}]_0)$ (Tabela 29). Następnie z nachylenia krzywej na wykresie przedstawionym na rysunku 46b wyznaczono wartość $r_{\text{iBuA}} = 0,378 \pm 0,008$.

Tabela 29 Zależność stopnia przereagowania akrylanu izobutyłu od czasu kopolimeryzacji z metkarylanem metylu, stosunek wagowy monomerów MMA/iBuA=5/95.

Lp	Czas [min]	Nieprzereagowany iBuA (%)	$-\ln([\text{iBuA}]_t/[\text{iBuA}]_0)$
1	0	100	0
2	5	97,80	0,022
3	10	90,98	0,095
4	15	78,58	0,242
5	20	65,58	0,423
6	25	47,02	0,754
7	30	41,50	0,880
8	35	34,50	1,064
9	40	28,30	1,262
10	50	22,50	1,491

Otrzymane wartości współczynników reaktywności dla badanego układu są zbliżone do wartości otrzymanych przez Bevingtona ($r_{\text{MMA}}=1,71$, $r_{\text{iBuA}}=0,20$)⁹⁷. Wartość r_{MMA} jest praktycznie taka sama, natomiast wartość r_{iBuA} odbiega od danych literaturowych. Ta różnica może wynikać z różnych warunków prowadzenia reakcji, czyli zastosowania różnych rozpuszczalników oraz różnej temperatury prowadzenia kopolimeryzacji. Ponadto, szybka konsumpcja monomeru akrylowego również może mieć istotny wpływ na otrzymaną wartość r_{iBuA} .

W analogiczny sposób wyznaczono współczynniki dla pozostałych układów. Otrzymane wartości zestawiono w tabeli 30.

Tabela 30 Współczynniki reaktywności dla wszystkich badanych układów metakrylan-akrylan.

Lp.	System	r_M^a	r_A^b
1	MMA- <i>i</i> BuA	1,713 ± 0,036	0,378 ± 0,008
2	MMA- <i>s</i> BuA	2,295 ± 0,060	0,467 ± 0,014
3	<i>t</i> BMA- <i>n</i> BuA	1,564 ± 0,056	0,238 ± 0,013
4	<i>t</i> BMA- <i>i</i> BuA	1,513 ± 0,014	0,328 ± 0,008

^a r_M współczynnik reaktywności metakrylanu, ^b r_A współczynnik reaktywności akrylanu.

Poprawność zastosowanej metody sprawdzono podstawiając wyznaczone współczynniki reaktywności do równania Alfrey-Goldfingera ¹⁷, zakładając trzy różne udziały molowe komonomerów, jeden w przybliżeniu równomolowy 50/50 i dwa o dominującym udziale jednego z komonomerów: 25/75 oraz 75/25. Kopolimery o z góry założonym składzie otrzymano przy niskich stopniach przereagowania, zatrzymując reakcję po 30 minutach. Rzeczywisty skład otrzymanych kopolimerów obliczono na podstawie widm 400 MHz ¹H NMR w oparciu o ułamek molowy jednostek metakrylanu, F_M :

$$F_M = \frac{2A_1(-OCH_3)}{2A_1(-OCH_3) + 3A_2(-OCH_2)}$$

F_M – ułamek molowy metakrylanu metylu, MMA, w kopolimerze PMMA/*i*BuA,

A_1 – intensywność sygnału grupy $-OCH_3$ (MMA),

A_2 – intensywność sygnału grupy $-OCH_2$ (*i*BuA)

Na podstawie danych z tabeli 31 można wnioskować, że wartości współczynników reaktywności zostały wyznaczone poprawnie, a zastosowana metoda Jaacksa prawidłowo opisuje proces kopolimeryzacji, szczególnie w początkowym etapie.

Tabela 31 Skład kopolimeru PMMA/*i*BuA

Kopolimer	Założony stosunek molowy metakrylanu do akrylanu	Rzeczywisty stosunek molowy	F_M
PMMA/ <i>i</i> BuA	25/75	27/73	0,27
	50/50	60/40	0,60
	75/25	71/29	0,71

4.2. Wyznaczenie rzeczywistego składu kopolimerów metakrylowo-akrylowych

W oparciu o wyznaczone współczynniki reaktywności oraz równanie Alfrey-Goldfingera, otrzymano kopolimery o zróżnicowanym i z góry założonym składzie: 25/75, 50/50 i 75/25. Kopolimery otrzymano przy niskich stopniach przereagowania, zatrzymując reakcje po 30 minutach. Rzeczywisty skład otrzymanych kopolimerów obliczono na podstawie widm 400 MHz ^1H NMR w oparciu o ułamek molowy jednostek metakrylanu⁹⁸, a stopień konwersji kopolimeru zmierzono wagowo. W przypadku kopolimerów analizę przeprowadzono dla próbek otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze, ponieważ ze względu na zdecydowanie większą szybkość polimeryzacji emulsyjnej niezwykle trudno było zatrzymać reakcje kopolimeryzacji na podobnie niskich stopniach przereagowania.

4.2.1 Wyznaczenie składu kopolimerów PMMA/iBuA i PMMA/sBuA

Widma 400 MHz ^1H NMR kopolimerów PMMA/iBuA (Rysunek 47) oraz PMMA/sBuA (Rysunek 48) zarejestrowane w deuterowanym chloroformie w temperaturze 40°C dają wystarczająco rozdzielone od siebie sygnały protonów grup estrowych: $-\text{OCH}_3$ MMA (3,5-3,7 ppm), $-\text{OCH}_2-$ PiBuA (3,7-3,9 ppm), $-\text{OCH}-$ PsBuA (4,6-4,9 ppm), dzięki czemu skład kopolimeru można określić poprzez prostą integrację. Całkując obszary występowania poszczególnych protonów $-\text{OCH}_3$ (A_1) i $-\text{OCH}_2-$ lub $-\text{OCH}-$ (A_2) można obliczyć skład kopolimerów na podstawie poniższych wzorów:

PMMA/iBuA:

$$F_M = \frac{2A_1(-\text{OCH}_3)}{2A_1(-\text{OCH}_3) + 3A_2(-\text{OCH}_2)}$$

PMMA/sBuA

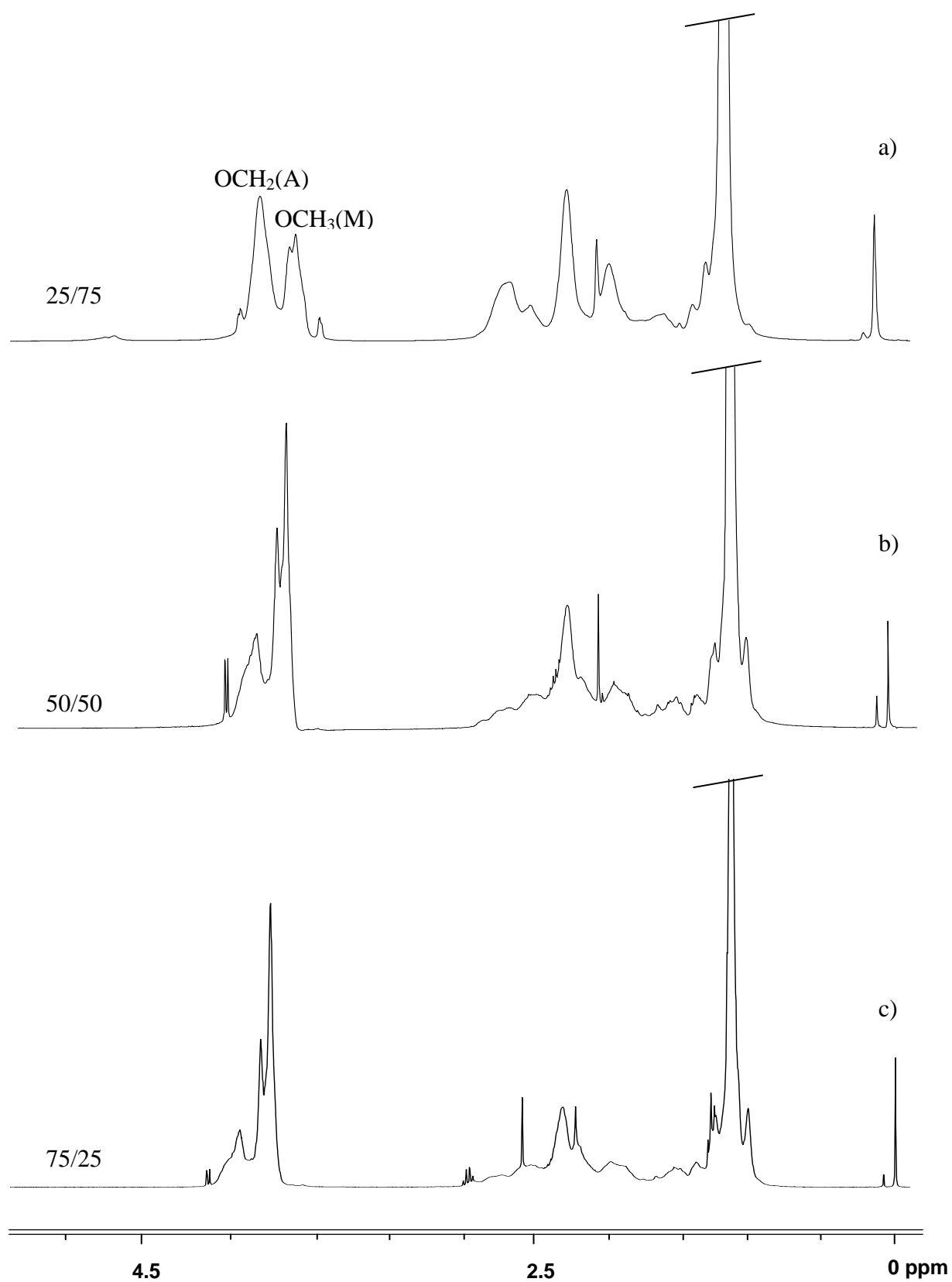
$$F_M = \frac{A_1(-\text{OCH}_3)}{A_1(-\text{OCH}_3) + 3A_2(-\text{OCH})}$$

F_M – ułamek molowy metakrylanu metylu, MMA, w kopolimerze

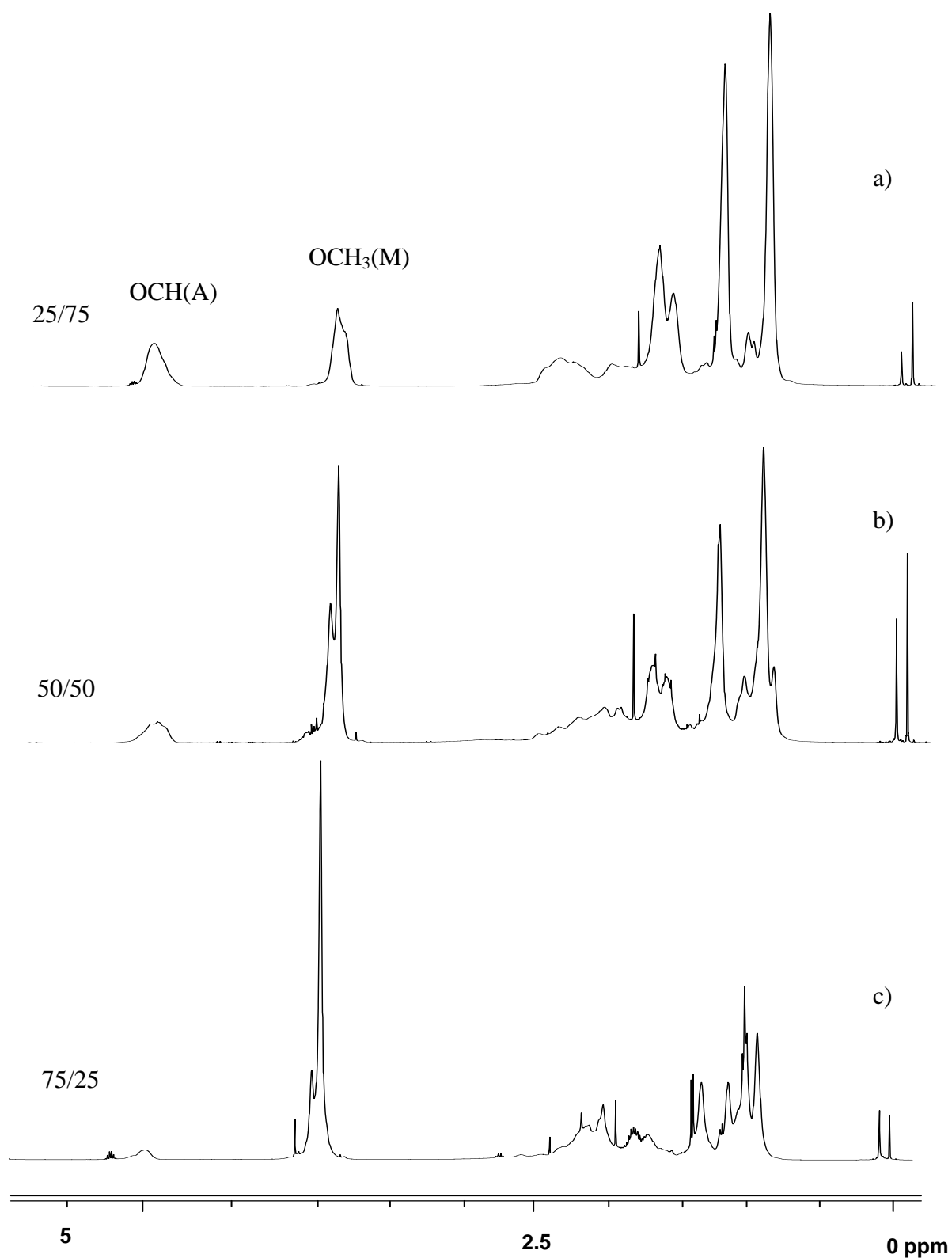
A_1 – intensywność sygnału grupy $-\text{OCH}_3$ (metakrylanu),

A_2 – intensywność sygnału grupy $-\text{OCH}_2$ lub $-\text{OCH}-$ (akrylanu)

Otrzymane wartości zarówno rzeczywistego składu jak i stopnia konwersji zestawiono w tabeli 32.



Rysunek 47 Widma 400 MHz ^1H NMR próbek kopolimeru PMMA/iBuA o założonym składzie metakrylan/akrylan: 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c).



Rysunek 48 Widma 400 MHz ^1H NMR próbek kopolimeru PMMA/*s*BuA o założonym składzie metakrylan/akrylan: 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c).

4.2.2. Wyznaczenie składu kopolimerów *PtBuMA/iBuA* i *PtBuMA/nBuA*

Dla kopolimerów zawierających metakrylan metylu jako komonomer metakrylowy skład wyznaczono z widm protonowych na podstawie sygnałów grupy estrowej. Natomiast dla drugiego stosowanego komonomera metakrylowego, *t*BuMA, skład kopolimerów można wyznaczyć wykorzystując sygnał grupy metylowej α -CH₃. Na widmach ¹H NMR obu kopolimerów *PtBuMA/iBuA* (Rysunek 49) i *PtBuMA/nBuA* (Rysunek 50) obserwujemy wystarczająco dobrze rozdzielone sygnały grupy metylowej α -CH₃ jednostek metakrylanu (1,30-1,45 ppm) oraz sygnały grupy estrowej -OCH₂- jednostek akrylanu, (3,6-3,9 ppm *PiBuA*; 3,9-4,1 ppm *PnBuA*). Wobec tego ułamek molowy jednostek metakrylanu można obliczyć na podstawie poniższego wzoru:

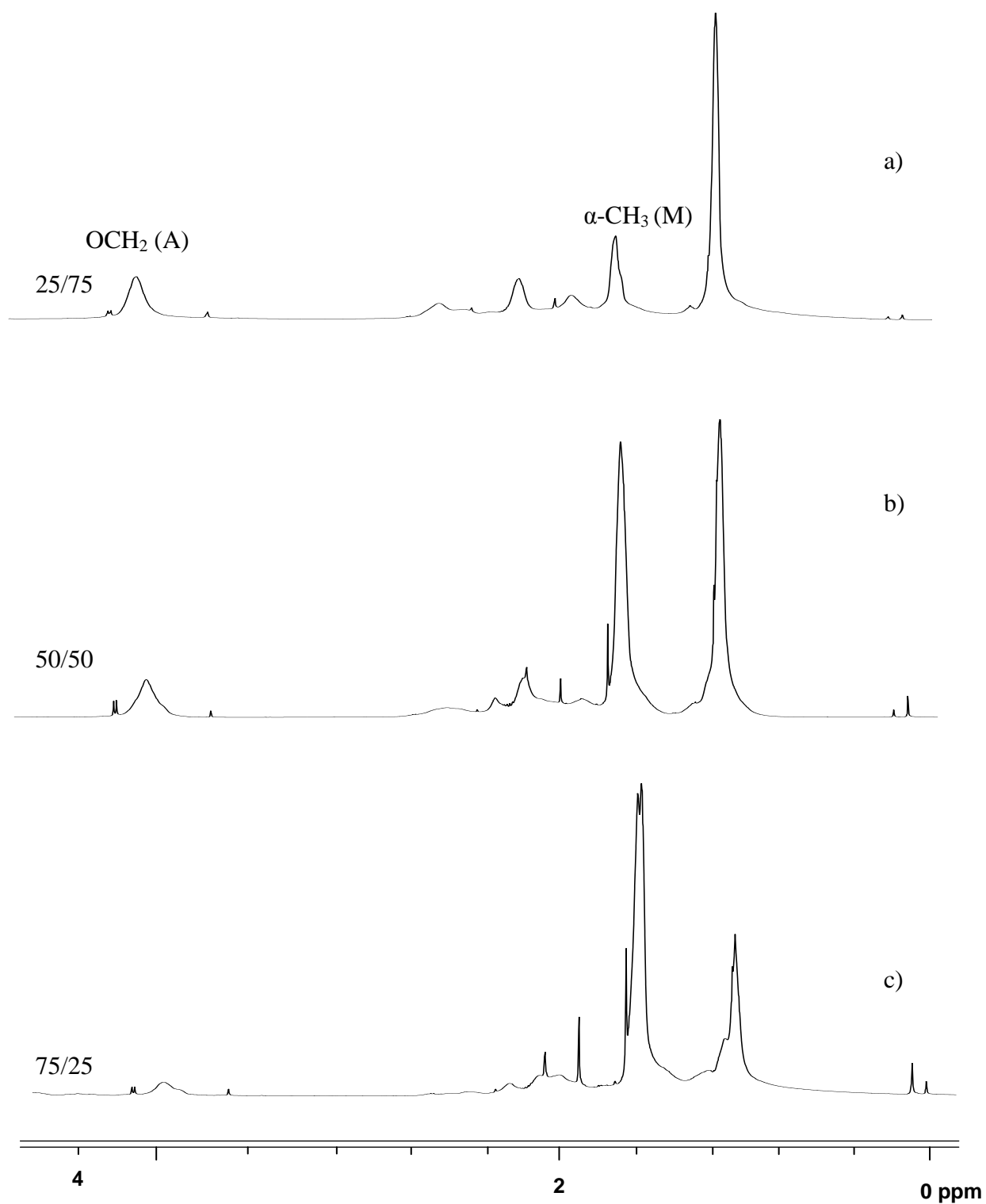
$$F_M = \frac{2A_1(-CH_3)}{2A_1(-CH_3) + 3A_2(-OCH_2)}$$

F_M – ułamek molowy metakrylanu, *t*BuMA, w kopolimerze

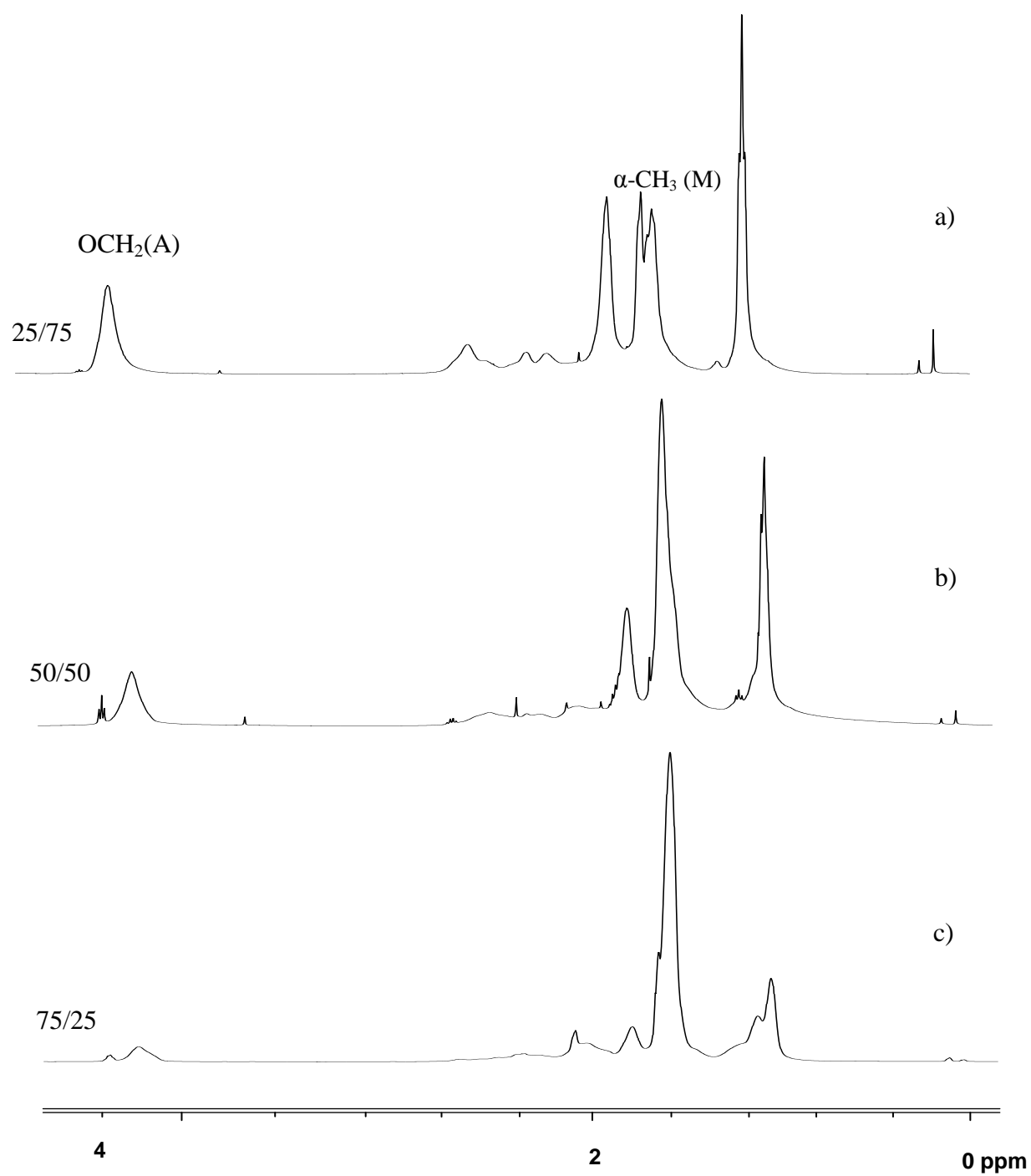
A_1 – intensywność sygnału grupy -CH₃ (*t*BuMA),

A_2 – intensywność sygnału grupy -OCH₂ (*i*BuA i *n*BuA)

Otrzymane wartości, zarówno rzeczywistego składu jak i stopnia konwersji, zestawiono w tabeli 32.



Rysunek 49 Widma 400 MHz ^1H NMR próbek kopolimeru PtBuMA/iBuA o założonym składzie metakrylan/akrylan: 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c).



Rysunek 50 Widma 400 MHz ^1H NMR próbek kopolimeru PtBuMA/*n*BuA o założonym składzie metakrylan/akrylan: 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c).

Tabela 32 Rzeczywisty skład otrzymanych kopolimerów i stopień konwersji.

Kopolimer	Założony stosunek molowy metakrylanu do akrylanu	Rzeczywisty stosunek molowy w kopolimerze	F_M	Stopień konwersji [%]
PMMA/iBuA	25/75	27/73	0,27	19,5
	50/50	60/40	0,60	29,5
	75/25	71/29	0,71	17
PMMA/sBuA	25/75	27/73	0,27	28
	50/50	62/38	0,62	35
	75/25	72/28	0,72	28
PtBuMA/iBuA	25/75	26/74	0,26	14,5
	50/50	57/42	0,57	10,5
	75/25	73/27	0,73	8,5
PtBuMA/nBuA	25/75	27/73	0,27	27
	50/50	59/41	0,59	18
	75/25	74/26	0,74	13

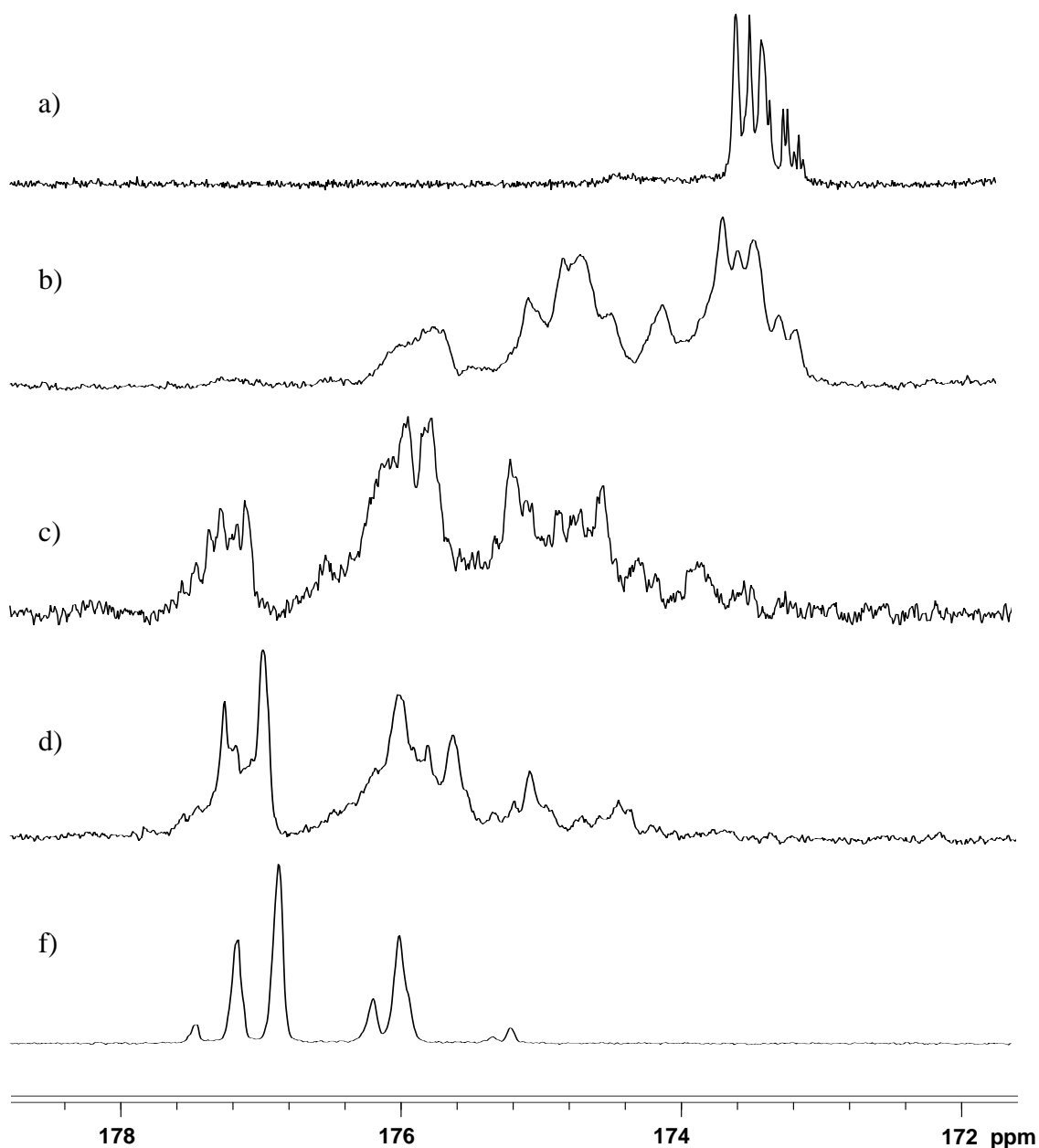
4.3. Analiza mikrostrukturalna kopolimerów

W następnych podrozdziałach przedstawiono analizę mikrostrukturalną kopolimerów PMMA/iBuA, PMMA/sBuA oraz PtBuMA/iBuA i PtBuMA/nBuA, w której wykorzystano sygnały karbonylowe widm ^{13}C NMR. Możliwości wykorzystania do tego celu sygnałów metylenowych z głównego łańcucha, $\beta\text{-CH}_2$, zostały przedstawione we wcześniejszych pracach Bujaka ⁴¹ i Pasicha ⁴⁰.

4.3.1. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem izobutyli, PMMA/iBuA

Na rysunku 51 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanych próbek kopolimerów PMMA/iBuA o różnym składzie oraz obu homopolimerów PiBuA i PMMA, zarejestrowanych w deuterowanym chloroformie w temperaturze 40 °C. W przypadku kopolimerów do omawianych przy homopolimerach efektów konfiguracyjnych dochodzi czynnik składu czyli udziału poszczególnych komonomerów oraz ich rozłożenie wzdłuż łańcucha, więc w rezultacie analiza sygnału karbonylowego powinna dostarczyć informacji o rozkładzie sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Sygnał karbonylowy kopolimeru PMMA/iBuA obejmuje zakres od 174,0 do 178,0 ppm, w którym obserwujemy rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Do analizy można wykorzystać dane o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych odpowiednich homopolimerów: PMMA i PiBuA. W celu obliczenia udziałów triad kompozycyjno-konfiguracyjnych w oparciu o statystykę Bernoulliego (Tabela 34), można wykorzystać dane o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych homopolimerów: PMMA $P(mm)=0,036$, $P(mr)=0,308$, $P(rr)=0,656$ i PiBuA $P(mm)=0,052$, $P(mr)=0,404$ i $P(rr)=0,554$ oraz dane o składzie poszczególnych próbek kopolimerów (Tabela 32). Ponadto, jeśli założymy, że prawdopodobieństwo powstania określonej konfiguracji przyłączenia każdego komonomeru jest inne, to należy wprowadzić dodatkowe parametry: izotaktyczności σ_{AA} , σ_{MM} i koizotaktyczności σ_{AM} , σ_{MA} . Parametrem izotaktyczności jest prawdopodobieństwo powstania diad mezo pomiędzy dwoma takimi samymi komonomerami AA i MM, natomiast parametr koizotaktyczności to prawdopodobieństwo utworzenia diad mezo pomiędzy różnymi komonomerami, AM i MA. Wartości parametru izotaktyczności dla jednostek metakrylanu, $\sigma_{MM}=0,190$ oraz dla jednostek akrylanu $\sigma_{AA}=0,254$ obliczono w oparciu

o dane spektralne każdego z homopolimerów. Natomiast dla parametru koizotaktyczności na podstawie danych literaturowych przyjęto założenie, że obie wartości są sobie równe $\sigma_{AM} = \sigma_{MA} = \sigma^*$ i do obliczeń użyto wartości 0,410⁹⁹. Korzystając z powyższych danych dla wszystkich składów badanego kopolimeru PMMA/iBuA obliczono zgodnie ze statystyką Bernoulliego intensywności 20 triad konfiguracyjno-kompozycyjnych (Tabela 34).



Rysunek 51 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ¹³C NMR próbek homopolimerów PiBuA (a) i PMMA (e) oraz kopolimeru PMMA/iBuA o różnym składzie F_M : 0,27 (b), 0,60 (c), 0,71 (d), zarejestrowanych w CDCl₃ w temperaturze 40 °C.

Symulacja widma kopolimeru wymaga, oprócz znajomości intensywności linii, określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przesunięcia triad obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Do obliczenia przesunięć dwudziestu triad potrzebnych jest 8 niezależnych inkrementów α oraz wyjściowych wartości przesunięć δ_{0A} i δ_{0M} . Wartości δ_{0A} i δ_{0M} są środkami obszarów karbonylowych homopolimerów i wynoszą odpowiednio 176,65 ppm dla PtBuMA oraz 174,25 ppm dla PiBuA. Z wcześniejszych analiz dotyczących homopolimerów uzyskano wartości inkrementów α_{rM}^M i α_{mM}^M dla PtBuMA oraz α_{rA}^A i α_{mA}^A dla PiBuA (Tabela 33).

Tabela 33 Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/ iBuA.

CDCl ₃			
$\delta_{0A} = 174,25$		$\delta_{0M} = 177,12$	
$\alpha_{rA}^A = 0,100$	$\alpha_{rM}^A = 0,560$	$\alpha_{rM}^M = 0,477$	$\alpha_{rA}^M = -0,720$
$\alpha_{mA}^A = -0,082$	$\alpha_{mM}^A = 1,200$	$\alpha_{mM}^M = -0,477$	$\alpha_{mA}^M = -0,900$

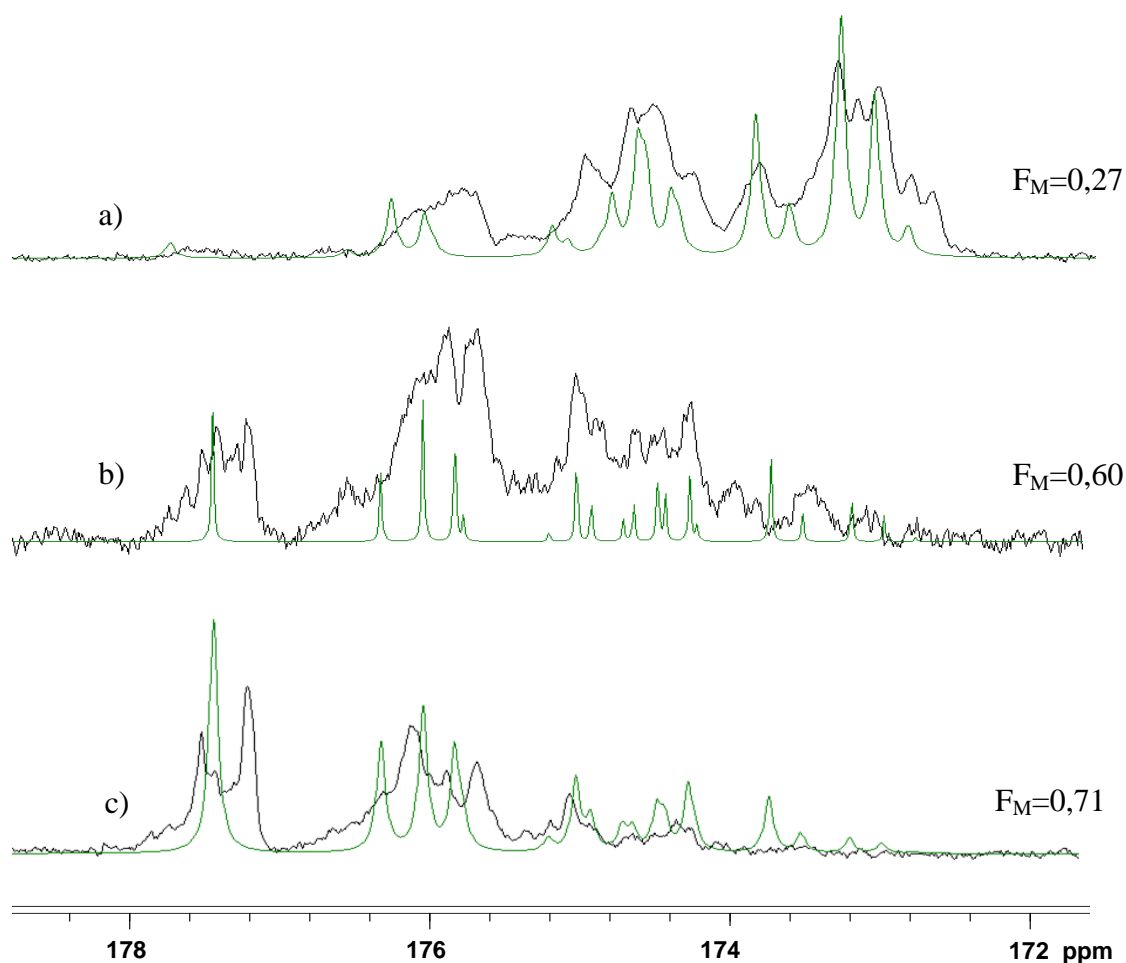
Pozostałe cztery inkreментy (Tabela 33) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując rozkład triad kompozycyjno-konfiguracyjnych:

$$\begin{aligned}\delta_{ArArM} &= \delta_{0A} + \alpha_{rA}^A + \alpha_{rM}^A \\ \delta_{MrMrA} &= \delta_{0A} + \alpha_{rM}^M + \alpha_{rA}^M \\ \delta_{MrMmA} &= \delta_{0A} + \alpha_{rM}^M + \alpha_{mA}^M \\ \delta_{MrAmM} &= \delta_{0A} + \alpha_{rM}^A + \alpha_{mM}^A\end{aligned}$$

W tabeli 34 przedstawiono przesunięcia chemiczne triad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich intensywności. Wykorzystując dane zawarte w tabeli 34 oraz zakładając szerokość połówkową 4 Hz dokonano symulacji widm (Rysunek 52a,c). Zamieszczona również symulacja przy niskiej szerokości połówkowej 1 Hz pozwala na czytelne przedstawienie położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 52b).

Tabela 34 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PMMA/ iBuA o różnym składzie (F_M).

Prawdopodobieństwo	F_M			δ (ppm)
	0,27	0,60	0,71	
$P(ArArA)$	0,2139	0,0360	0,0146	174,45
$\overline{P(ArAmA)}$	0,1426	0,0240	0,0099	174,27
$P(AmAmA)$	0,0238	0,0040	0,0017	174,09
$P(ArMrA)$	0,0503	0,0334	0,0216	175,69
$\overline{P(ArMmA)}$	0,0700	0,0464	0,0300	175,51
$P(AmMmA)$	0,0243	0,0161	0,0104	175,33
$\overline{P(ArArM)}$	0,1280	0,0850	0,0546	174,91
$\overline{P(ArAmM)}$	0,0889	0,0590	0,0379	175,55
$\overline{P(AmArM)}$	0,0427	0,0283	0,0186	174,73
$\overline{P(AmAmM)}$	0,0296	0,0197	0,0129	175,37
$\overline{P(MrMrA)}$	0,0526	0,1376	0,1403	176,88
$\overline{P(MrMmA)}$	0,0365	0,0956	0,0975	176,7
$\overline{P(MmMrA)}$	0,0123	0,0323	0,0329	175,93
$\overline{P(MmMmA)}$	0,0086	0,0224	0,0229	175,75
$P(MrArM)$	0,0191	0,0501	0,0511	175,37
$\overline{P(MrAmM)}$	0,0266	0,0697	0,0710	176,01
$P(MmAmM)$	0,0092	0,0242	0,0247	176,65
$P(MrMrM)$	0,0137	0,1417	0,2279	178,07
$\overline{P(MrMmM)}$	0,0064	0,0665	0,1069	177,12
$P(MmMmM)$	0,0008	0,0078	0,0125	176,17



Rysunek 52 Widma sygnału karbonylowego PMMA/iBuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 4 Hz (a i c) oraz 1 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.

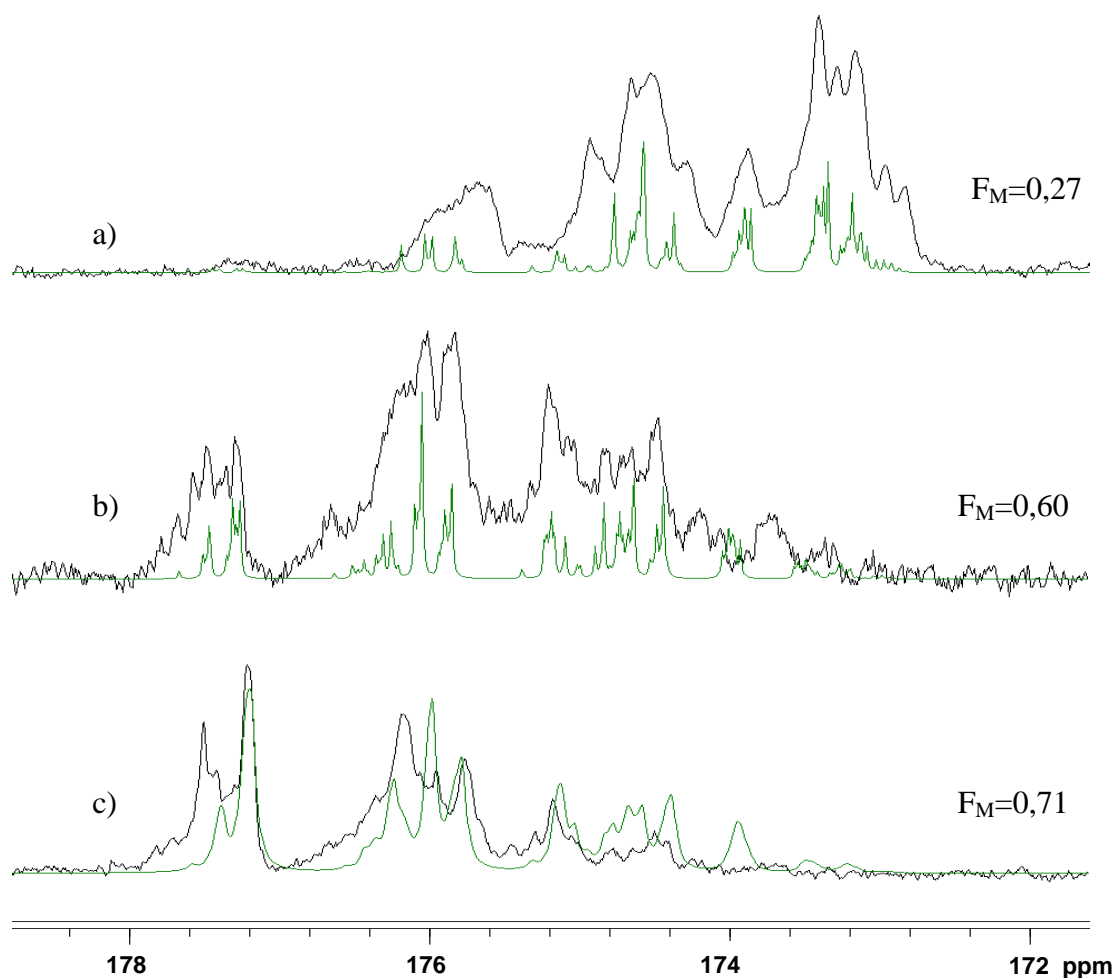
Niemniej jednak, porównując widma symulowane na poziomie triad z widmami eksperymentalnymi (Rysunek 52), obserwujemy wyraźne dalsze rozszczepienia pochodzące od sekwencji dłuższych – pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Podobna zależność występowała w przypadku badanych homopolimerów. Przesunięcie chemiczne pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych uzyskano korzystając z obliczeń inkrementalnych. Do obliczeń wykorzystano wartości inkrementów α (Tabela 33) oraz dodatkowe inkreментy β reprezentujące wpływ jednostek dalszych (Tabela 35). Biorąc pod uwagę wpływy następnych dwóch sąsiadów (inkreментy β) sygnał karbonylowy może być rozszczepiony na 272 linie różnych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Do obliczeń inkrementalnych wprowadzone zostały w tym przypadku niewielkie modyfikacje, mianowicie do obliczenia wartości przesunięć chemicznych wystarczyły

w praktyce 24 z 32 inkrementów β . Wartości pozostałych 8 inkrementów są tak małe, że nie wpływają znacząco na symulacje i dlatego je pominięto. Co więcej, w symulacji nie uwzględniono rozszczepienia triady $MmMmM$, ponieważ intensywność tej linii jest bardzo mała i nie musi być rozpatrywana. Biorąc pod uwagę powyższe modyfikacje sygnał karbonylowy został rozpisany na 226 linii. Symulacja na poziomie pentad została przedstawiona na rysunku 53.

Tabela 35 Wartości inkrementów β (w ppm) dla pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/iBuA.

Inkrementy β		
$\beta_{AmAmA} = -0,07$	$\beta_{AmMmA} = -0,01$	$\beta_{MmMmA} = -0,10$
$\beta_{ArAmA} = 0,01$	$\beta_{ArMmA} = -0,02$	$\beta_{MrMmA} = 0,07$
$\beta_{AmArA} = 0,02$	$\beta_{AmMrA} = -0,01$	$\beta_{MmMrA} = 0,10$
$\beta_{ArArA} = -0,02$	$\beta_{ArMrA} = 0,02$	$\beta_{MrMrA} = -0,07$
$\beta_{AmAmM} = -0,03$	$\beta_{AmMmM} = 0,01$	$\beta_{MmMmM} = -0,01$
$\beta_{ArAmM} = 0,03$	$\beta_{ArMmM} = 0,02$	$\beta_{MrMmM} = -0,09$
$\beta_{AmArM} = -0,03$	$\beta_{AmMrM} = -0,01$	$\beta_{MmMrM} = -0,01$
$\beta_{ArArM} = 0,05$	$\beta_{ArMrM} = -0,02$	$\beta_{MrMrM} = -0,11$

W tabeli A13 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone metodą inkrementalną.

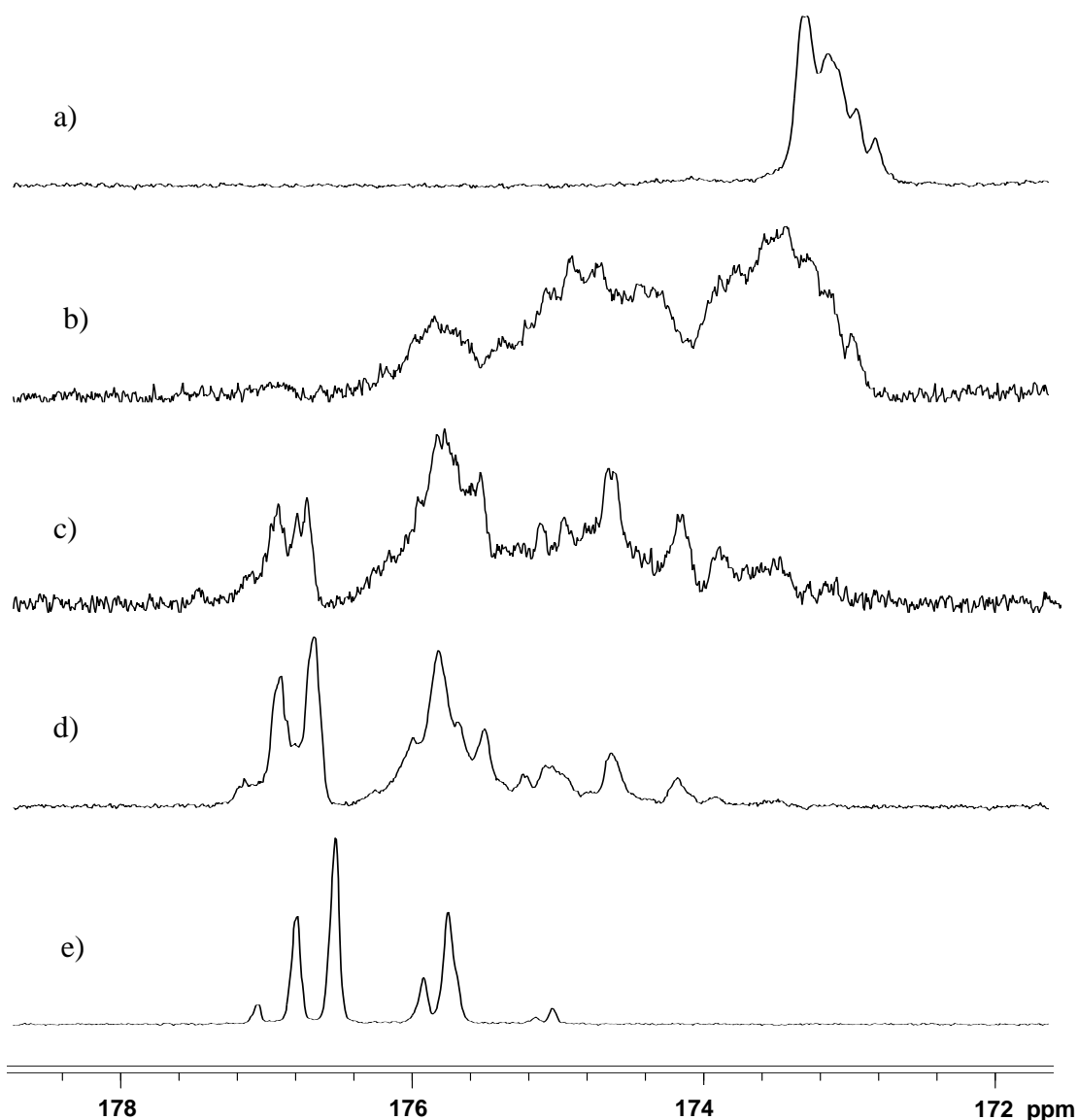


Rysunek 53 Widma sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iBuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 1 Hz (a i b) oraz 4 Hz (c), porównane z widmami eksperymentalnymi.

Przedstawione symulacje sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iBuA wykazały przydatność metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji. Uzyskana rozdzielczość zarejestrowanych widm pozwoliła przeprowadzić analizę na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych z uwzględnieniem dalszego rozszczepienia na pentady.

4.3.2. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *sec*-butylu, PMMA/*s*BuA

Podobnie jak poprzednio, bazując na analizach odpowiednich homopolimerów, PMMA oraz PsBuA przeprowadzono analizę mikrostrukturalną kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *sec*-butylu wykorzystując sygnał karbonylowy widm ^{13}C NMR. Na rysunku 54 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanych próbek PsBuA, kopolimerów PMMA/*s*BuA o różnym składzie i PMMA, zarejestrowanych w deuterowanym chloroformie w temperaturze 40 °C.



Rysunek 54 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek homopolimerów PsBuA(a) i PMMA(e) oraz kopolimeru PMMA/*s*BuA o różnym składzie F_M : 0,27 (b), 0,62 (c), 0,72 (d), zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

Sygnał karbonylowy kopolimeru można podzielić na trzy części. Dwie skrajne to czysto kompozycyjne sekwencje akrylowe i czysto kompozycyjne sekwencje metakrylowe, natomiast część środkowa tego zakresu to sekwencje o składzie mieszanym. Ponadto efekty konfiguracyjne dla jednostek metakrylanu metylu są większe, obserwujemy dla nich rozszczepienia na poziomie pentad, natomiast dla jednostek akrylanu *sec*-butylu widoczne są rozszczepienia jedynie na poziomie triad a sygnały są znacznie poszerzone. W celu obliczenia rozkładu triad kompozycyjno-konfiguracyjnych w oparciu o statystykę Bernoulliego (Tabela 39), wykorzystano dane o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych homopolimerów: PMMA $P(mm)=0,036$, $P(mr)=0,308$, $P(rr)=0,656$ i PsBuA $P(mm)=0,140$, $P(mr)=0,520$ i $P(rr)=0,340$ oraz dane o składzie poszczególnych próbek kopolimerów (Tabela 32). Ponadto, wartości parametru izotaktyczności dla jednostek metakrylanu, $\sigma_{MM}=0,190$ oraz dla jednostek akrylanu $\sigma_{AA}=0,400$ również obliczono na podstawie danych spektralnych każdego z homopolimerów. Natomiast na podstawie danych literaturowych można przyjąć taką samą wartość parametru koizotaktyczności, $\sigma^*=0,410$ ⁹⁹. Korzystając z powyższych danych dla wszystkich składów badanego kopolimeru PMMA/sBuA obliczono intensywności 20 triad zgodnie ze statystyką Bernoulliego (Tabela 37). Wartości przesunięć poszczególnych sekwencji obliczono inkrementalnie. Wartości inkrementów zestawiono w tabeli 36.

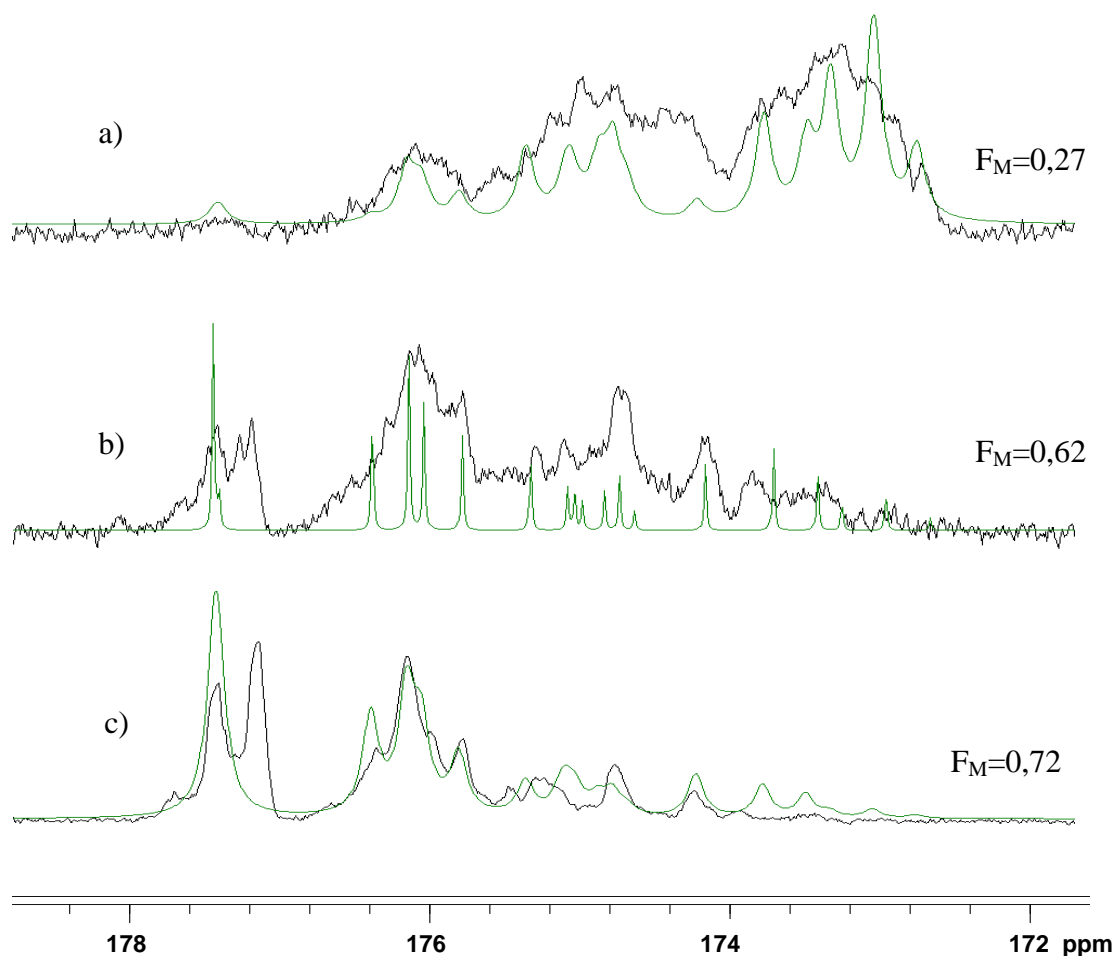
Tabela 36 Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/sBuA.

CDCl ₃			
$\delta_{0A} = 174,07$		$\delta_{0M} = 177,12$	
$\alpha^A_{rA}=0,115$	$\alpha^A_{rM}=0,925$	$\alpha^M_{rM}=0,477$	$\alpha^M_{rA}=-0,700$
$\alpha^A_{mA}=-0,150$	$\alpha^A_{mM}=1,585$	$\alpha^M_{mM}=-0,477$	$\alpha^M_{mA}=-0,790$

Tabela 37 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PMMA/sBuA o różnym składzie (F_M).

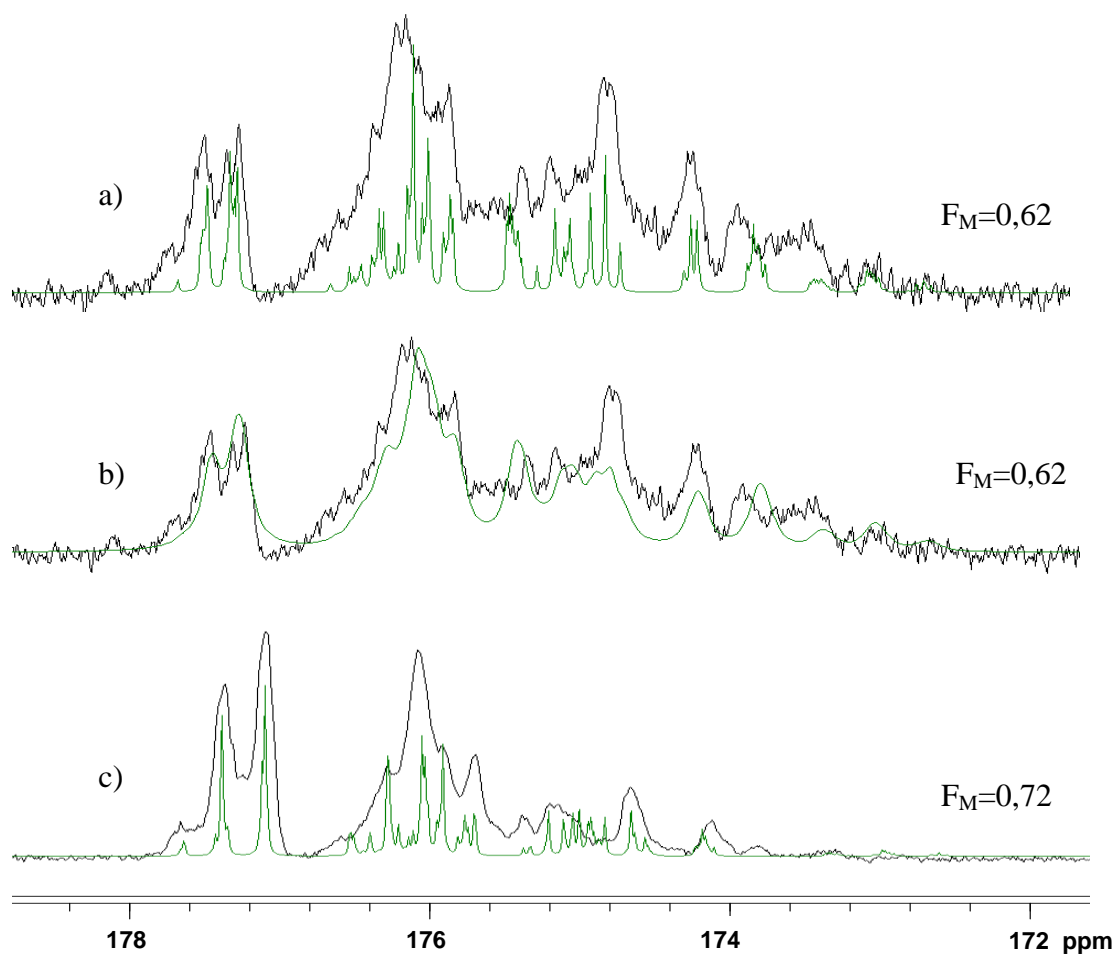
Prawdopodobieństwo	F_M			δ (ppm)
	0,27	0,62	0,72	
P(ArArA)	0,1395	0,0198	0,0076	174,30
$\overline{P(ArAmA)}$	0,1860	0,0263	0,0101	174,04
P(AmAmA)	0,0620	0,0088	0,0034	173,77
P(ArMrA)	0,0501	0,0312	0,0192	175,73
$\overline{P(ArMmA)}$	0,0697	0,0433	0,0267	175,64
P(AmMmA)	0,0242	0,0150	0,0093	175,55
$\overline{P(ArArM)}$	0,1020	0,0634	0,0390	174,71
$\overline{P(ArAmM)}$	0,0709	0,0440	0,0271	176,17
$\overline{P(AmArM)}$	0,0680	0,0423	0,0260	174,45
$\overline{P(AmAmM)}$	0,0472	0,0294	0,0181	175,91
$\overline{P(MrMrA)}$	0,0512	0,1396	0,1383	176,90
$\overline{P(MrMmA)}$	0,0356	0,0970	0,0961	176,81
$\overline{P(MmMrA)}$	0,0120	0,0327	0,0324	175,95
$\overline{P(MmMmA)}$	0,0083	0,0228	0,0225	175,86
P(MrArM)	0,0186	0,0508	0,0504	175,12
$\overline{P(MrAmM)}$	0,0259	0,0707	0,0700	176,58
P(MmAmM)	0,0090	0,0246	0,0243	178,04
P(MrMrM)	0,0131	0,1564	0,2490	178,07
$\overline{P(MrMmM)}$	0,0061	0,0734	0,1168	177,12
P(MmMmM)	0,0007	0,0086	0,0137	176,17

Korzystając z powyższych danych przeprowadzono symulacje sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/sBuA na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych (Rysunek 55).



Rysunek 55 Widma sygnału karbonylowego PMMA/sBuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 4 Hz (a i c) oraz 1 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.

Dla przedstawionych symulacji widzimy, że jedynie w sygnałach sekwencji pochodzących od jednostek metakrylanu występują dalsze rozszczepienia na pentady konfiguracyjne, dlatego dla widm o składzie 50/50 i 75/25, w których sekwencje metakrylowe są wyraźnie widoczne, przeprowadzono symulacje z uwzględnieniem pentad (Rysunek 56). Do obliczeń z powodzeniem wykorzystano wcześniej ustalone inkrementy β (Tabela 35). Natomiast w tabeli A14 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone metodą inkrementalną.

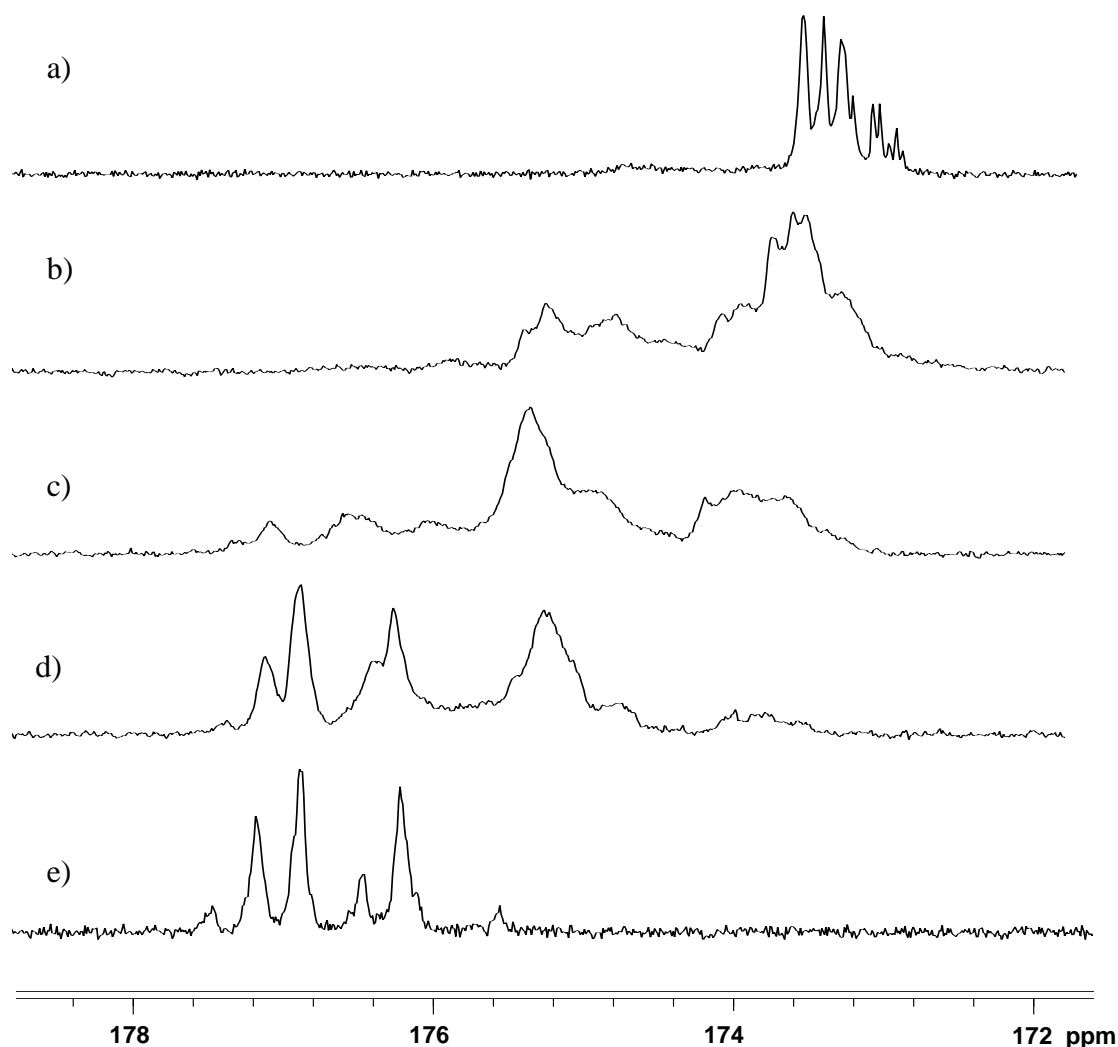


Rysunek 56 Widma sygnału karbonylowego PMMA/sBuA o składzie 0,62 i 0,72 (F_M) symulowane na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 1 Hz (a i c) oraz 4 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.

Analogicznie jak poprzednio, również dla kopolimeru PMMA/sBuA symulacja sygnału karbonylowego na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych dała dobre rezultaty dla wszystkich próbek kopolimerów. Potwierdza to użyteczność zastosowania metody inkrementalnej do analizy kopolimerów metakrylowo-akrylowych

4.3.3. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu *tert*-butylu z akrylanem izobutylu, *PtBuMA/iBuA*

Na rysunku 57 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanych próbek *PiBuA*, kopolimerów *PtBuMA/iBuA* o różnym składzie i *PtBuMA*, zarejestrowanych w deuterowanym chloroformie w temperaturze 40 °C. Sygnał karbonylowy kopolimeru *PtBuMA/iBuA*, obejmuje zakres od 173,0 do 178,0 ppm, w którym obserwujemy, podobnie jak dla kopolimeru *PMMA/iBuA* rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Jednak w tym wypadku udział sekwencji pochodzących od jednostek metakrylanu *tert*-butylu jest zdecydowanie mniejszy niż dla kopolimerów *PMMA/iBuA* i *PMMA/sBuA*, natomiast obserwujemy większy udział sekwencji mieszanych, niż we wcześniej analizowanych kopolimerach.



Rysunek 57 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek homopolimerów *PiBuA*(a) i *PtBuMA*(e) oraz kopolimeru *PtBuMA/iBuA* o różnym składzie F_M : 0,26 (b), 0,57 (c), 0,73 (d), zarejestrowanych w CDCl_3 w temperaturze 40 °C.

Również w tym przypadku analizę mikrostrukturalną sygnału karbonylowego kopolimeru rozpoczęto na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Wykorzystano dane o rozkładzie triad konfiguracyjnych odpowiednich homopolimerów: dla PtBuMA, $P(mm)=0,057$, $P(mr)=0,319$, $P(rr)=0,624$, a dla PiBuA $P(mm)=0,052$, $P(mr)=0,404$ i $P(rr)=0,544$ oraz dane o składzie poszczególnych próbek kopolimerów (Tabela 32). Wartości parametru izotaktyczności dla jednostek metakrylanu, $\sigma_{MM}=0,217$ oraz dla jednostek akrylanu $\sigma_{AA}=0,254$ obliczono w oparciu o dane spektralne każdego z homopolimerów, a wartość parametru koizotaktyczności pozostaje niezmienną i wynosi $\sigma^*=0,410$. W oparciu o powyższe dane dla wszystkich składów badanego kopolimeru PtBuMA/iBuA obliczono intensywności 20 triad zgodnie ze statystyką Bernoulliego (Tabela 38).

Tabela 38 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PtBuMA/iBuA o różnym składzie (F_M)

Prawdopodobieństwo	F_M			δ (ppm)
	0,26	0,57	0,73	
P(ArArA)	0,2322	0,0427	0,0119	174,45
$\overline{P(ArAmA)}$	0,1581	0,0291	0,0081	174,27
P(AmAmA)	0,0269	0,0050	0,0014	174,09
P(ArMrA)	0,0491	0,0362	0,0194	174,42
$\overline{P(ArMmA)}$	0,0683	0,0502	0,0269	174,37
P(AmMmA)	0,0237	0,0175	0,0094	174,32
$\overline{P(ArArM)}$	0,1242	0,0914	0,0490	174,66
$\overline{P(ArAmM)}$	0,0863	0,0635	0,0340	175,48
$\overline{P(AmArM)}$	0,0423	0,0311	0,0167	174,48
$\overline{P(AmAmM)}$	0,0294	0,0216	0,0116	175,30
$\overline{P(MrMrA)}$	0,0441	0,1299	0,1339	175,90
$\overline{P(MrMmA)}$	0,0307	0,0903	0,0931	175,85
$\overline{P(MmMrA)}$	0,0122	0,0359	0,0370	175,29
$\overline{P(MmMmA)}$	0,0085	0,0249	0,0257	175,24
P(MrArM)	0,0166	0,0489	0,0504	174,87
$\overline{P(MrAmM)}$	0,0231	0,0680	0,0701	175,69
P(MmAmM)	0,0080	0,0236	0,0244	176,51

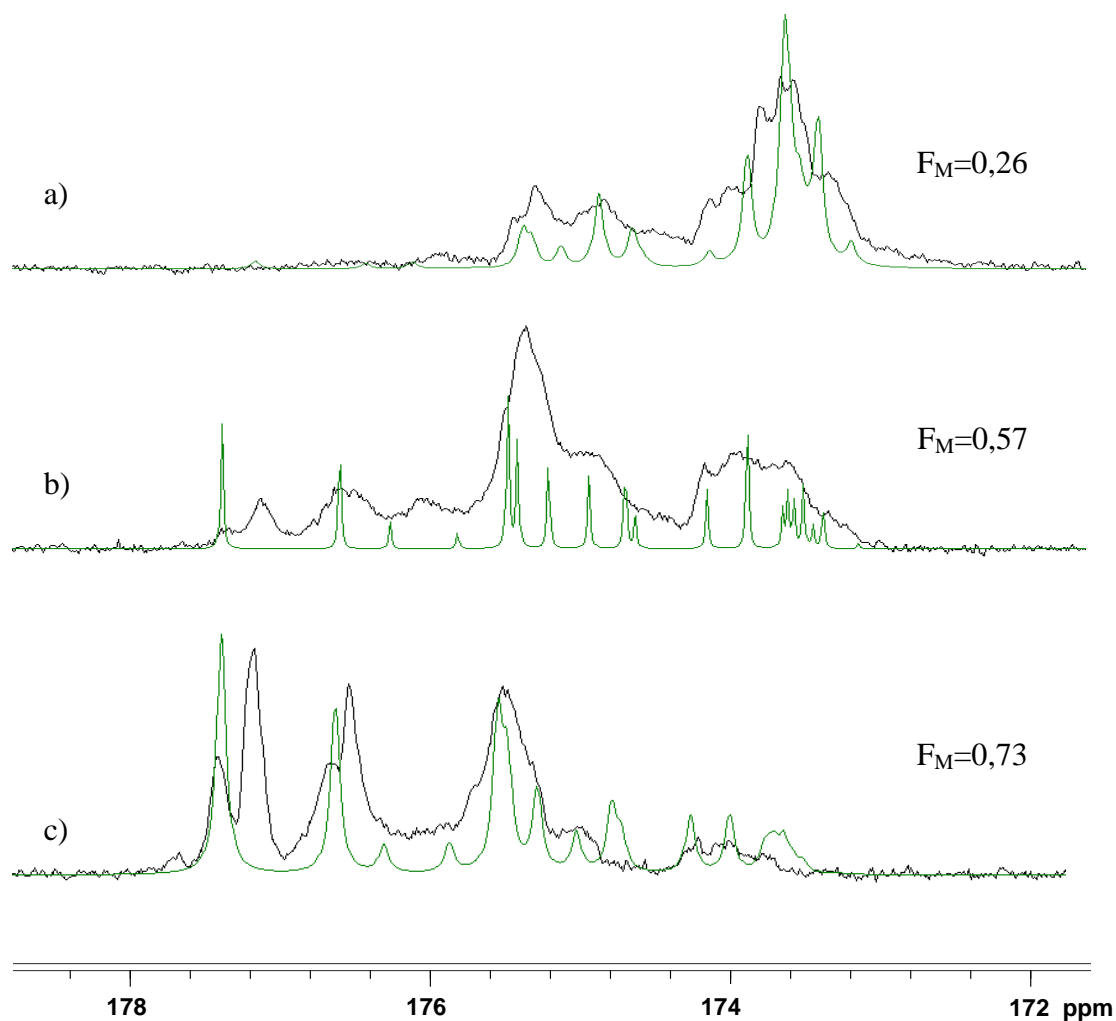
P(MrMrM)	0,0099	0,1167	0,2315	177,38
$\overline{\text{P}(\text{MrMmM})}$	0,0055	0,0645	0,1280	176,77
P(MmMmM)	0,0008	0,0089	0,0177	176,16

Ponieważ symulacja widma wymaga, oprócz znajomości intensywności linii, określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych, więc przesunięcia triad obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych (Tabela 39).

Tabela 39 Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PtBuMA/iBuA.

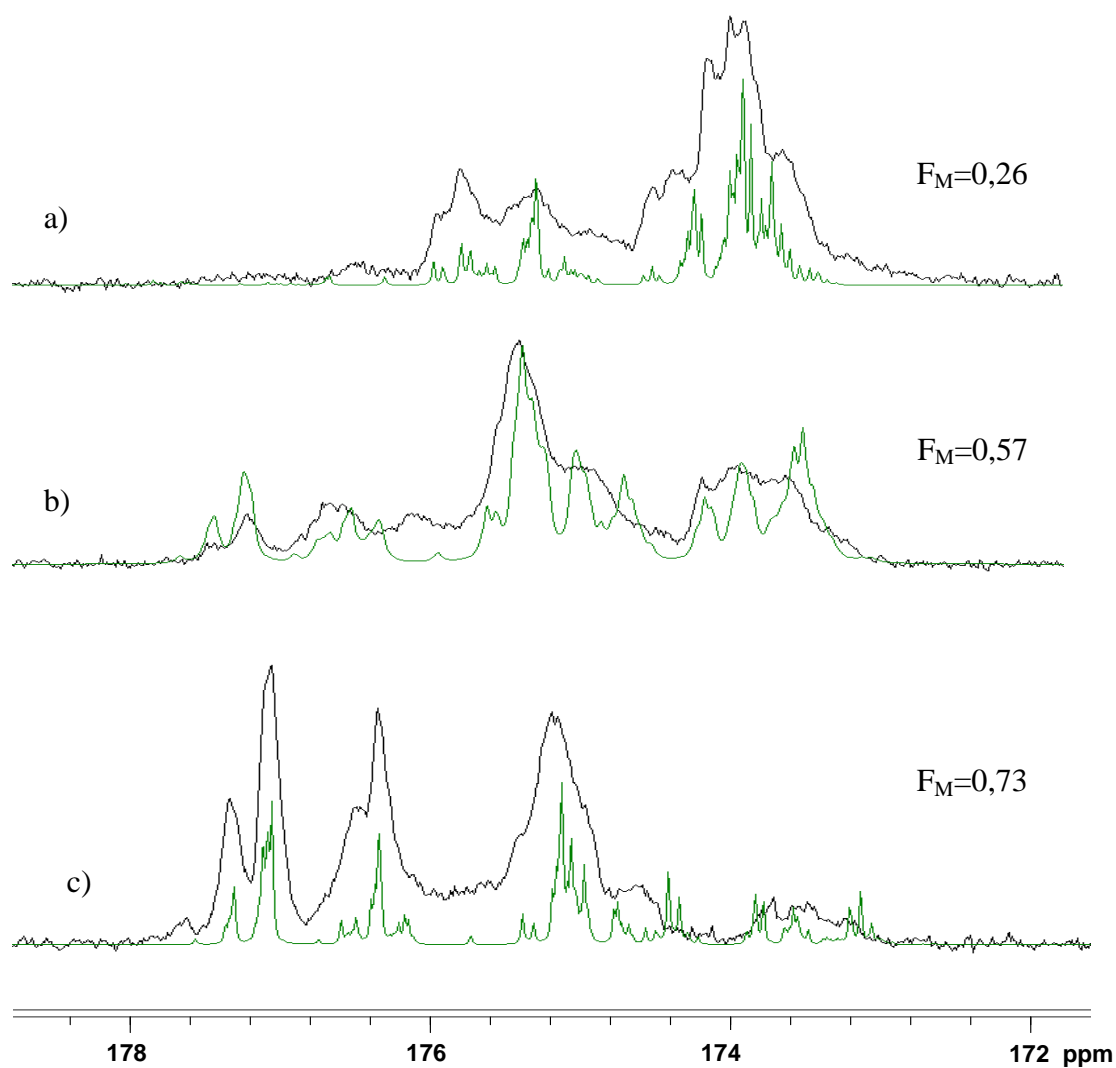
CDCl ₃			
$\delta_{0A} = 174,25$		$\delta_{0M} = 176,65$	
$\alpha^A_{rA} = 0,100$	$\alpha^A_{rM} = 0,310$	$\alpha^M_{rM} = 0,365$	$\alpha^M_{rA} = -1,120$
$\alpha^A_{mA} = -0,082$	$\alpha^A_{mM} = 1,130$	$\alpha^M_{mM} = -0,245$	$\alpha^M_{mA} = -1,170$

W tabeli 38 przedstawiono obliczone przesunięcia chemiczne triad konfiguracyjno-kompozycyjnych PtBuMA/iBuA oraz ich intensywności. Wykorzystując dane zawarte w tabeli 38 oraz zakładając szerokość połówkową 4 Hz dokonano symulacji widm (Rysunek 58 a, c). Zamieszczona również symulacja przy szerokości połówkowej 1 Hz pozwala na czytelne przedstawienie położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 58b).



Rysunek 58 Widma sygnału karbonylowego PtBuMA/iBuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 4 Hz (a i c) oraz 1 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.

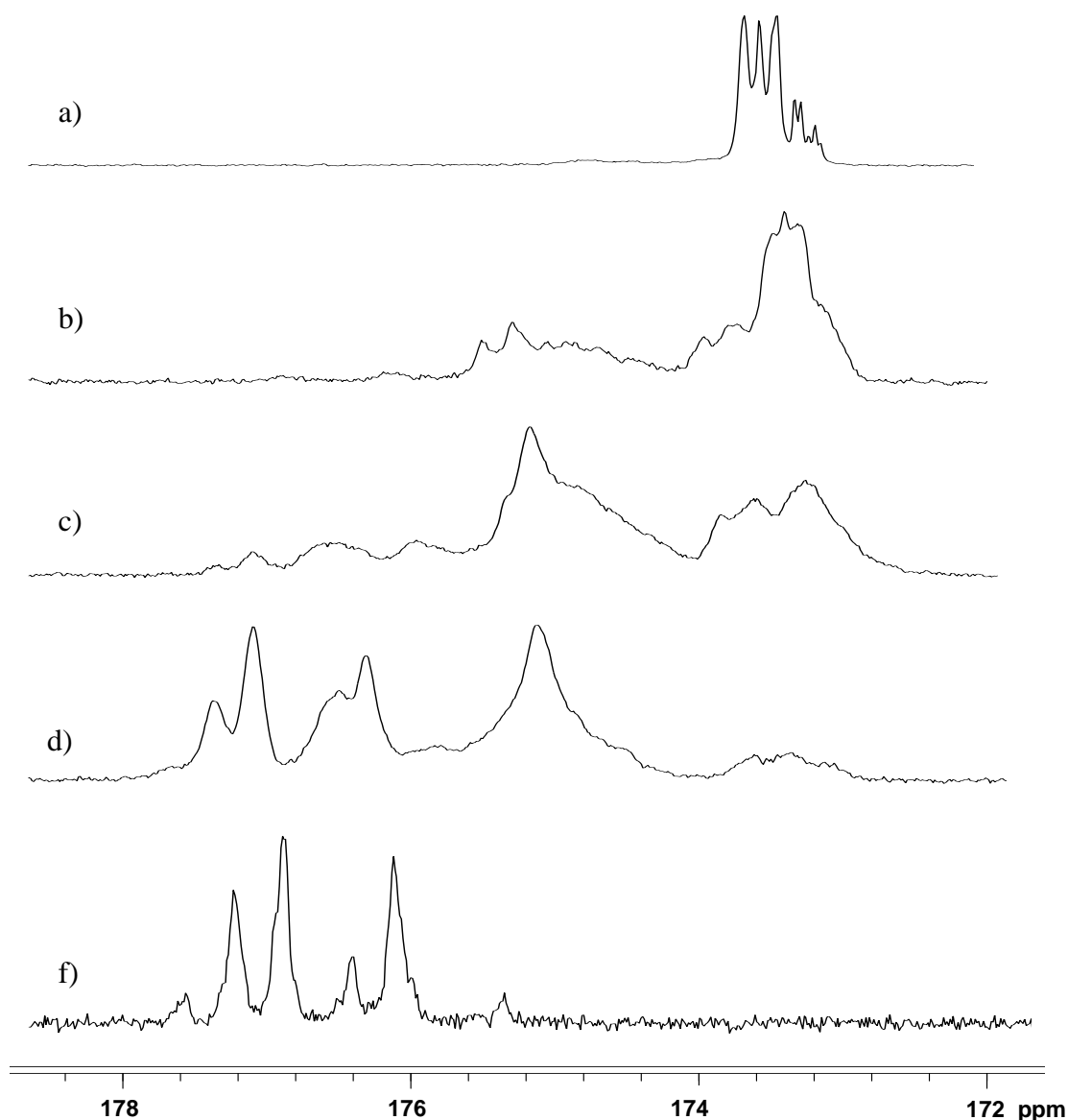
Jednakże, porównując widma symulowane z widmami eksperymentalnymi (Rysunek 58), obserwujemy wyraźne dalsze rozszczepienia pochodzące od pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Podobna zależność występowała w przypadku badanych kopolimerów metakrylanu metylu oraz odpowiednich homopolimerów. Przesunięcia chemiczne pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych uzyskano korzystając z obliczeń inkrementalnych. Do obliczeń wykorzystano wartości inkrementów α (Tabela 39) oraz dodatkowe inkrementy β reprezentujące wpływ jednostek dalszych (Tabela 35). Symulacja na tym poziomie jest przedstawiona na rysunku 59, natomiast rozkład sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone metodą inkrementalną umieszczono w tabeli A15 zamieszczonej w aneksie.



Rysunek 59 Widma sygnału karbonyłowego kopolimeru PtBuMA/iBuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 1 Hz (a i c) oraz 4 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.

4.3.4. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru metakrylanu tert-butyłu z akrylanem *n*-butylu, *PtBuMA/nBuA*

Porównując widma kopolimerów *PtBuMA/nBuA* (Rysunek 60) i *PtBuMA/iBuA* (Rysunek 57) obserwujemy praktycznie takie same relacje w udziale poszczególnych sekwencji pochodzących zarówno od jednostek metakrylanu, jak i akrylanu oraz od sekwencji mieszanych. Wynika to z niewielkich różnic w rozkładach triad konfiguracyjnych pomiędzy *PnBuA* a *PiBuA*, dla *PnBuA*: $P(mm)=0,065$, $P(mr)=0,412$ i $P(rr)=0,523$, i dla *PiBuA*: $P(mm)=0,052$, $P(mr)=0,404$ i $P(rr)=0,544$.



Rysunek 60 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ¹³C NMR próbek homopolimerów *PnBA* (a) i *PtBuMA*(e) oraz kopolimeru *PtBuMA/nBA* o różnym składzie F_M: 0,27 (b), 0,59 (c), 0,74 (d), zarejestrowanych w CDCl₃ w temperaturze 40 °C.

Tak jak poprzednio, w pierwszej kolejności przeprowadzono symulacje na poziomie triad. Do obliczeń również niezbędne były wartości parametru izotaktyczności dla jednostek metakrylanu, $\sigma_{MM}=0,217$ oraz dla jednostek akrylanu $\sigma_{AA}=0,271$, które obliczono w oparciu o dane spektralne każdego z homopolimerów i podobnie jak poprzednio przyjęto literaturową wartość współczynnika koizotaktyczności, $\sigma^*=0.410$. Analogicznie, dla wszystkich składów badanego kopolimeru PtBuMA/nBuA korzystając z powyższych danych obliczono intensywności 20 triad zgodnie ze statystyką Bernoulliego (Tabela 40). Natomiast wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji obliczono inkrementalnie (Tabela 41).

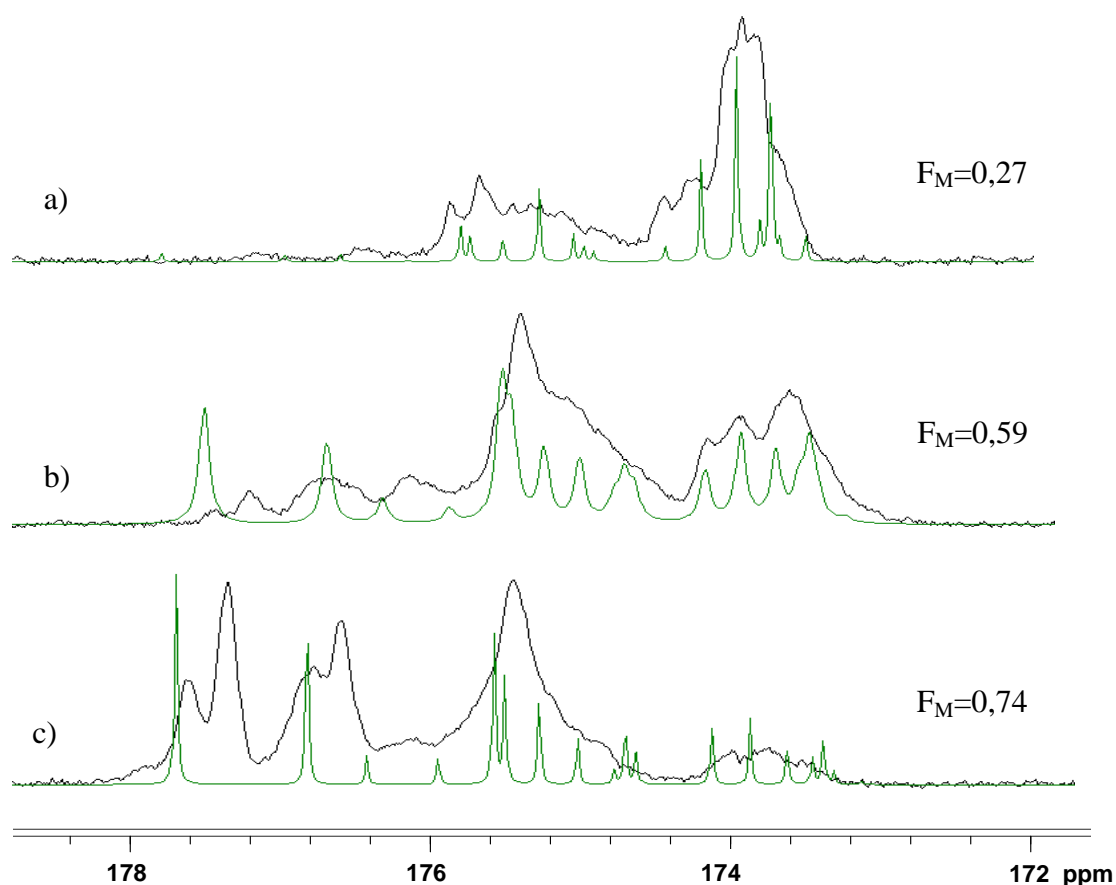
Tabela 40 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PtBuMA/nBuA o różnym składzie (F_M)

Prawdopodobieństwo	F_M			δ (ppm)
	0,27	0,59	0,74	
P(ArArA)	0,2067	0,0366	0,0089	174,53
$\overline{P(ArAmA)}$	0,1537	0,0272	0,0066	174,36
P(AmAmA)	0,0286	0,0051	0,0012	174,19
P(ArMrA)	0,0501	0,0345	0,0170	174,42
$\overline{P(ArMmA)}$	0,0696	0,0480	0,0236	174,37
P(AmMmA)	0,0242	0,0167	0,0082	174,32
$\overline{P(ArArM)}$	0,1238	0,0853	0,0419	174,71
$\overline{P(ArAmM)}$	0,0860	0,0593	0,0291	175,51
$\overline{P(AmArM)}$	0,0460	0,0317	0,0156	174,54
$\overline{P(AmAmM)}$	0,0320	0,0220	0,0108	175,34
$\overline{P(MrMrA)}$	0,0492	0,1319	0,1310	175,90
$\overline{P(MrMmA)}$	0,0342	0,0917	0,0910	175,85
$\overline{P(MmMrA)}$	0,0136	0,0365	0,0362	175,29
$\overline{P(MmMmA)}$	0,0094	0,0253	0,0252	175,24
P(MrArM)	0,0185	0,0497	0,0493	174,89
$\overline{P(MrAmM)}$	0,0257	0,0690	0,0686	175,69
P(MmAmM)	0,0089	0,0240	0,0238	176,49
P(MrMrM)	0,0121	0,1261	0,2528	177,38
$\overline{P(MrMmM)}$	0,0067	0,0697	0,1397	176,77
P(MmMmM)	0,0009	0,0096	0,0193	176,16

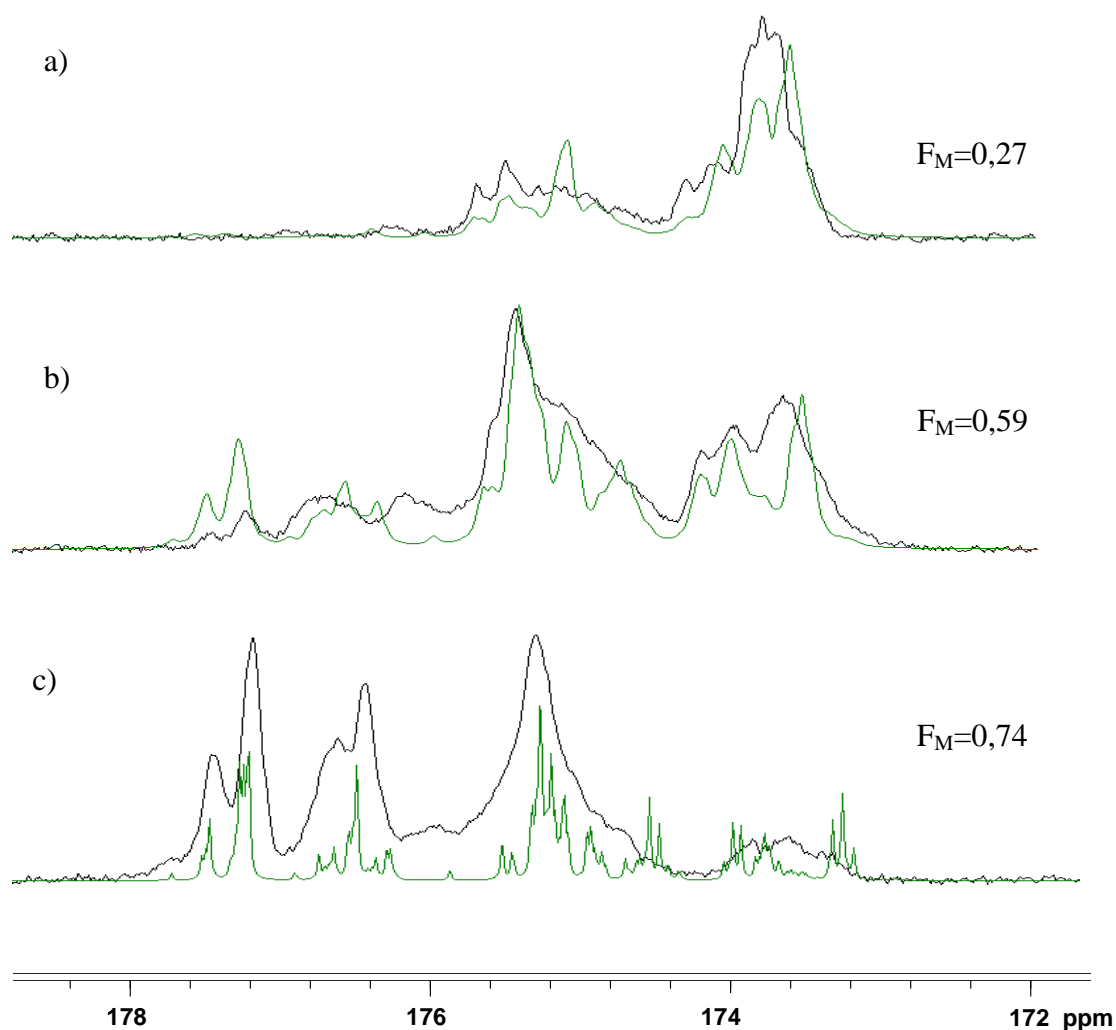
Tabela 41 Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PtBuMA/*n*BuA.

CDCl ₃			
$\delta_{0A} = 174,35$		$\delta_{0M} = 176,65$	
$\alpha^A_{rA} = 0,091$	$\alpha^A_{rM} = 0,269$	$\alpha^M_{rM} = 0,365$	$\alpha^M_{rA} = -1,120$
$\alpha^A_{mA} = -0,079$	$\alpha^A_{mM} = 1,071$	$\alpha^M_{mM} = -0,245$	$\alpha^M_{mA} = -1,170$

Symulacje na poziomie triad przedstawiono na rysunku 61. Jak widzimy, również i w tym przypadku, symulacja na poziomie triad jest niewystarczająca, w widmie eksperymentalnym obserwujemy wyraźne dalsze rozszczepienia pochodzące od pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Symulacja na poziomie pentad przedstawiona na rysunku 62 daje dobrą zgodność pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym.



Rysunek 61 Widma sygnału karbonylowego kopolimeru PtBuMA/*n*BuA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 1 Hz (a i c) oraz 4 Hz (b), porównane z widmami eksperymentalnymi.



Rysunek 62 Widma sygnału karbonylowego kopolimeru $\text{PtBuMA}/n\text{BuA}$ o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 4 Hz (a i b) oraz 1 Hz (c), porównane z widmami eksperymentalnymi.

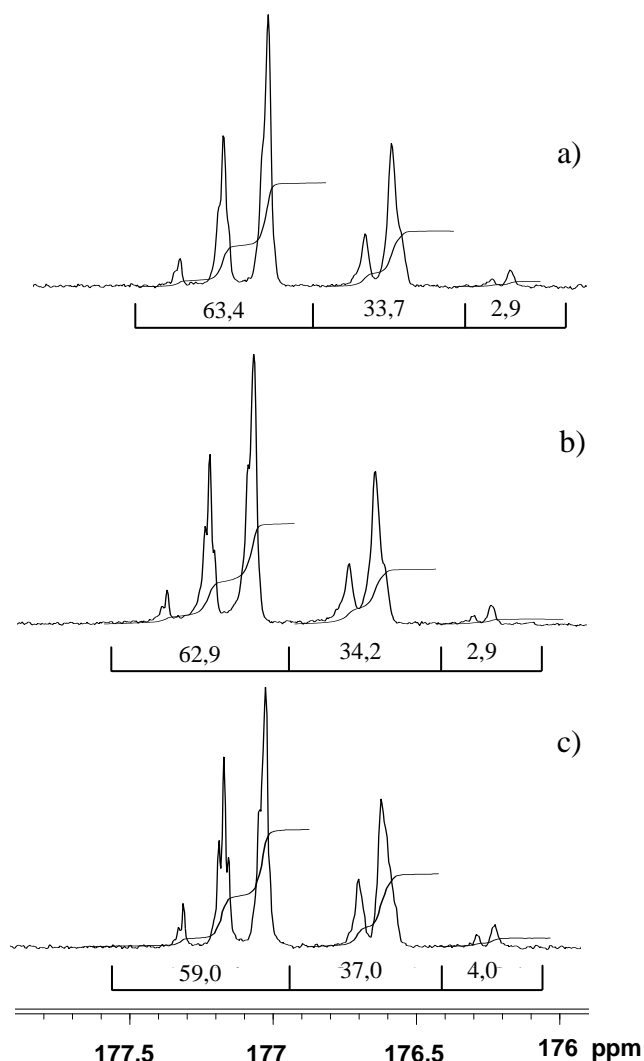
Tak jak dla pozostałych kopolimerów rozkład sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone metodą inkrementalną przedstawiono w tabeli A16 zamieszczonej w aneksie.

Symulacje na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla wszystkich badanych układów kopolimerów przeprowadzono dla próbek uzyskanych przy niskich stopniach przereagowania i otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze. Próbki kopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej nie mogły zostać wykorzystane, ponieważ nie można było zatrzymać reakcji polimeryzacji emulsyjnej na niskich i względnie podobnych stopniach przereagowania ze względu na zdecydowanie

większą szybkość tego procesu. Ponadto, próbki kopolimerów o większym udziale komonomerów akrylowych w składzie dawały widma ^{13}C NMR o niskiej rozdzielczości, ze względu na wysoką lepkość badanych roztworów. Niemniej jednak, dane spektralne uzyskane dla próbek o niskiej konwersji mogą być z powodzeniem użyte w ustaleniu rozkładu prawdopodobieństwa analogicznych przemysłowych próbek kopolimerów otrzymywanych przy wysokich stopniach konwersji na drodze polimeryzacji emulsyjnej.

5. Wzrost udziału struktur syndiotaktycznych w łańcuchach badanych homopolimerów

W ostatnim etapie pracy zbadano wpływ temperatury reakcji polimeryzacji na udział struktur syndiotaktycznych w łańcuchach badanych homopolimerów. Badania przeprowadzono dla próbek otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej. Polireakcje prowadzono w zakresie temperatur od 35 do 70 °C inicjując reakcje układem redoks (kwas askorbinowy/nadtlenek wodoru). Dla poli(metakrylanu metylu) na podstawie analizy sygnału karbonylowego widm ^{13}C NMR porównano udziały triad konfiguracyjnych (Rysunek 63, Tabela 42).



Rysunek 63 Integracja sygnałów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR PMMA otrzymanego w wyniku polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w różnych temperaturach a) 35°C b) 40°C, c) 70 °C.

Na podstawie przedstawionych wyników dla PMMA można stwierdzić, że przebieg reakcji w niższych temperaturach miał charakter bardziej stereospecyficzny, im niższa temperatura reakcji tym wyższa syndiotaktyczność łańcucha polimerowego.

Tabela 42 Udziały triad obliczone z sygnału karbonylowego PMMA otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w różnych temperaturach.

Temperatura [°C]	Triady sygnał C=O	
35	<i>rr</i>	63,4
	<i>rm</i>	33,7
	<i>mm</i>	2,9
40	<i>rr</i>	62,9
	<i>rm</i>	34,2
	<i>mm</i>	2,9
45	<i>rr</i>	62,9
	<i>rm</i>	34,2
	<i>mm</i>	2,9
50	<i>rr</i>	61,7
	<i>rm</i>	34,3
	<i>mm</i>	4,0
70	<i>rr</i>	59,0
	<i>rm</i>	37,0
	<i>mm</i>	4,0

Podobne zależności zaobserwowano dla poli(metakrylanu *tert*-butylu), poli(akrylanu *tert*-butylu) oraz poli(akrylanu izobutylu). Na drodze polimeryzacji emulsyjnej otrzymano polimery o stosunkowo wysokich masach cząsteczkowych (ok. kilkuset tysięcy g/mol), w konsekwencji wzrosła również lepkość stosowanych w badaniach NMR roztworów, szczególnie dla homopolimerów akrylowych. Dlatego też rozdzielczość widm tych homopolimerów była gorsza niż dla PMMA, więc udziały struktur syndiotaktycznych mogły być jedynie oszacowane na podstawie integracji sygnału α -C PtBuMA (Tabela 43) oraz sygnału β -CH₂ PtBuA (Tabela 44) i PiBuA (Tabela 45). Sterowanie stereoselektywnością w polimeryzacji rodnikowej jest utrudnione i stereoselektywność tego procesu jest stosunkowo niska, jednak poprzez zmianę temperatury reakcji w pewnym

stopniu można kontrolować jej przebieg. Jednak wpływ ten jest stosunkowo ograniczony, co potwierdzają uzyskane wyniki. Np. dla PiBuA, homopolimeru, który wykazywał najwyższą syndiotaktyczność łańcucha reakcja zaszła dopiero w temperaturze 40 °C, czyli prawdopodobnie dla tego homopolimeru istnieje pewna granica powyżej której nie można zwiększyć udziału struktur syndiotaktycznych w łańcuchu kontrolując proces polimeryzacji jedynie poprzez zmianę temperatury. Natomiast dla PsBuA, homopolimeru, który wykazywał najniższą syndiotaktyczność łańcucha reakcje w ogóle nie zachodziły w niższych temperaturach. W trakcie polimeryzacji akrylanu *sec*-butylu addycja prowadząca do powstania diady racemicznej w jest pewnym stopniu utrudniona ze względu na dużą zawadę przestrzenną grupy estrowej, co skutkuje otrzymaniem łańcucha o mniejszej zawartości struktur syndiotaktycznych. W przypadku tego monomeru prawdopodobnie nie można kontrolować przebiegu reakcji polimeryzacji jedynie poprzez zmianę temperatury.

Tabela 43 Udziały triad obliczone z sygnału metylenowego PtBuMA otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w różnych temperaturach.

Temperatura [°C]	Triady, sygnał α -C	
35	<i>rr</i>	72,0
	<i>rm</i>	24,9
	<i>mm</i>	3,1
40	<i>rr</i>	69,5
	<i>rm</i>	27,7
	<i>mm</i>	2,8
45	<i>rr</i>	69,3
	<i>rm</i>	27,7
	<i>mm</i>	3,1
70	<i>rr</i>	61,3
	<i>rm</i>	33,1
	<i>mm</i>	5,6

Tabela 44 Udziały diad obliczone z sygnału metylenowego PtBuA otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w różnych temperaturach.

T [°C]	Diady, sygnał $\beta\text{-CH}_2$	
35	<i>r</i>	66,0
	<i>m</i>	34,0
70	<i>r</i>	63,0
	<i>m</i>	37,0

Tabela 45 Udziały diad obliczone z sygnału metylenowego PiBuA otrzymanego na drodze polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w różnych temperaturach.

T [°C]	Diady, sygnał $\beta\text{-CH}_2$	
40	<i>r</i>	77,0
	<i>m</i>	23,0
70	<i>r</i>	74,6
	<i>m</i>	25,4

IV. Podsumowanie

1. Na podstawie widm ^{13}C NMR syndiotaktycznych łańcuchów homopolimerów metakrylowych: poli(metakrylanu metylu) i poli(metakrylanu *tert*-butylu) przeprowadzono analizę sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne. Opierając się na wstępnej analizie sygnałów porównano mikrostrukturę obu homopolimerów. Identyfikację sygnałów i przypisania ich rozszczepień odpowiednim efektom konfiguracyjnym dokonano na podstawie danych literaturowych⁹³. Zdecydowaną czułość na efekty mikrostrukturalne zaobserwowano dla grupy estrowej – dla PMMA była to jedna pojedyncza linia, natomiast dla *Pt*BuMA zaobserwowano rozdzielanie na poziomie pentad konfiguracyjnych. Natomiast rozczepienie mikrostrukturalne dla pozostałych sygnałów $\alpha\text{-CH}_3$, $\alpha\text{-C}$ i C=O było porównywalne.
2. Szczegółową analizę mikrostrukturalną *Pt*BuMA przeprowadzono na podstawie sygnałów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej: w roztworze i emulsji oraz anionowej. Na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze i emulsji otrzymano łańcuchy polimeru o dominującej strukturze syndiotaktycznej, natomiast w wyniku polimeryzacji anionowej otrzymano łańcuchy o przeciwnej konfiguracji - izotaktycznej. Dla widm zarejestrowanych w CDCl_3 , zarówno dla próbki syndiotaktycznej jak i izotaktycznej, przypisano sekwencje konfiguracyjne na poziomie heptad. Analizę sygnału zweryfikowano poprzez symulację komputerową, wykorzystując do symulacji intensywności linii obliczone wg modelu Bernoulliego i Markowa I rzędu, oraz przesunięcia chemiczne poszczególnych sekwencji wyznaczone metodą inkrementalną. Dla próbek syndiotaktycznych rozkład sekwencji konfiguracyjnych lepiej opisuje statystyka Bernoulliego, natomiast dla próbki izotaktycznej statystyka Markowa.
3. Na podstawie widm ^{13}C NMR zarejestrowanych w CDCl_3 porównano syndiotaktyczne łańcuchy homopolimerów akrylowych: poli(akrylanu izobutylu) i poli(akrylanu *sec*-butylu). Na podstawie analizy widm wytypowano sygnały czułe na efekty mikrostrukturalne. Dla *Pi*BuA zaobserwowano dla każdego sygnału silniejsze rozszczepienia mikrostrukturalne oraz większą dominację struktur syndiotaktycznych w łańcuchu niż dla *Ps*BuA. Dla obu homopolimerów najsilniejszym rozszczepieniem charakteryzowały się sygnały grupy karbonylowej C=O (na poziomie pentad) oraz

metylenowej β -CH₂ (na poziomie tetrad/heksad). Dla sygnałów grupy estrowej i α -CH zaobserwowano efekty jedynie na poziomie triad konfiguracyjnych.

4. Homopolimery akrylowe otrzymano stosując trzy metody polimeryzacji: rodnikową w roztworze, emulsyjną i anionową. Tak jak dla homopolimerów metakrylowych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze i w emulsji otrzymano łańcuchy syndiotaktyczne, natomiast na drodze polimeryzacji anionowej łańcuchy izotaktyczne.
5. Badania mikrostruktury PiBuA i PsBuA przeprowadzono na podstawie sygnałów karbonylowych homopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze oraz anionowej. Próbka otrzymana na drodze polimeryzacji emulsyjnej została pominięta ze względu na gorszą rozdzielczość widma.
6. Dla próbek PiBuA i PsBuA otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze przeprowadzono szczegółową analizę na podstawie obszaru karbonylowego widm 100 MHz ¹³C NMR zarejestrowanych w trzech różnych deuterowanych rozpuszczalnikach: CDCl₃, C₆D₆ oraz (CD₃)₂CO. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika w sygnale karbonylowym obu homopolimerów zaobserwowano wyraźne różnice w rozszczepieniach poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych.
7. Sygnał karbonylowy PiBuA zarejestrowany w C₆D₆ charakteryzował się największą liczbą rozszczepień, na poziomie heptad konfiguracyjnych. Natomiast w obszarze karbonylowym tego homopolimeru zarejestrowanym w deuterowanym acetonie linie na widmie nie były wystarczająco rozdzielone i zaobserwowano najsłabsze efekty konfiguracyjne na poziomie pentad. Z kolei dla sygnału karbonylowego zarejestrowanego w CDCl₃ występowało zdecydowanie lepsze rozdzielenie linii i regularność rozszczepienia sygnału. Poprawność przypisania sekwencji poszczególnym liniom w obszarze karbonylowym dla każdego z rozpuszczalników potwierdzono na drodze symulacji komputerowej. Intensywność linii obliczono na podstawie rozkładu sekwencji wg modelu Bernoulliego, a metoda inkrementalna posłużyła do obliczenia przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji. Dla sygnałów zarejestrowanych w C₆D₆ i CDCl₃ przeprowadzono symulacje na poziomie heptad, natomiast dla widma w deuterowanym acetonie wystarczyła symulacja na poziomie pentad.
8. Dla PsBuA dla każdego z zastosowanych rozpuszczalników, zaobserwowano podobną ilość rozszczepień, ale zdecydowanie większe poszerzenie linii. Pomimo tego, że w widmie nie były widoczne osobne sygnały pochodzące od dłuższych sekwencji

to symulacje przeprowadzono w każdym przypadku na poziomie heptad konfiguracyjnych, co dało lepsze rezultaty niż użycie do symulacji sekwencji krótszych z jednoczesnym bardzo dużym poszerzeniem sygnałów.

9. W przypadku izotaktycznych próbek PiBuA i PsBuA w analizie mikrostrukturalnej wykorzystano sygnały karbonyłowe widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych tylko w CDCl_3 , ponieważ dla tego rozpuszczalnika uzyskano najbardziej czytelne widma – występowało zarówno dobre rozdzielenie linii poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych jak i regularność rozszczepienia sygnału. W sygnale PiBuA bardzo dominująca linia, pentada *mmmm*, wskazuje na wysoką izotaktyczność łańcucha tego homopolimeru. Natomiast w przypadku PsBuA obecność dodatkowych sygnałów sekwencji mieszanych, świadczy o zdecydowanie mniejszej izotaktyczności łańcucha. Symulacja sygnału karbonyłowego PiBuA została przeprowadzona na poziomie pentad, przy użyciu statystyki Bernoulliego, natomiast dla PsBuA symulacja na tym poziomie nie była wystarczająca i dopiero uwzględnienie heptad zdecydowanie polepszyło dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego.
10. W oparciu o analizę mikrostrukturalną obszaru $\beta\text{-CH}_2$ porównano udział struktur syndiotaktycznych w łańcuchach poliakrylanów butylu. Na widmach 100 MHz ^{13}C NMR sygnałów metylenowych próbek homopolimerów akrylanów butylu otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze, rozszczepienia sygnału na poziomie heksad konfiguracyjnych zaobserwowano dla PiBuA oraz PnBuA, natomiast dla pozostałych dwóch homopolimerów: PsBuA oraz PtBuA osobne sygnały pochodzące od dłuższych sekwencji nie były widoczne. Niemniej jednak ogólny kształt sygnału był porównywalny dla wszystkich czterech poliakrylanów. Na podstawie wartości uzyskanych m.in. z rozkładu sekwencji na poziomie diad konfiguracyjnych obliczonych z sygnału $\alpha\text{-CH}$ porównano stopień syndiotaktyczności badanych homopolimerów. Łańcuchy PiBuA i PnBuA wykazywały większą dominację struktur syndiotaktycznych niż PsBuA i PtBuA. Do symulacji sygnałów $\beta\text{-CH}_2$ homopolimerów akrylanów butylu wykorzystano rozkład sekwencji oraz wartości przesunięć chemicznych obliczonych inkrementalnie. Pomimo tego, że w sygnale $\beta\text{-CH}_2$ homopolimerów PsBuA i PtBuA nie zaobserwowano osobnych sygnałów dłuższych sekwencji, to symulacja na poziomie heksad z rozszczepieniem niektórych linii na oktady, podobnie jak dla PiBuA i PnBuA, dała bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych.

11. Zarówno dla sygnałów karbonylowych jak i metylenowych niemodyfikowana metoda inkrementalna zastosowana do obliczania przesunień poszczególnych sekwencji nie dawała dokładnych rezultatów. Należało wprowadzić drobne korekty położeń dla sekwencji mieszanych: centralnej triady *mr* dla sygnału C=O i centralnej tetrady *rmm* sygnału β -CH₂. Metoda inkrementalna zakłada jedynie addytywny wpływ jednostek sąsiadujących z daną jednostką centralną oraz niezmienną wartość inkrementów niezależnie od sekwencji, natomiast nie uwzględnia innych czynników, takich jak np. konformacja łańcucha, która w niewielki sposób mogła wpływać na przesunięcie chemiczne niektórych sekwencji. Tym niemniej, już na pierwszy rzut oka widać ogólną zgodność między widmem eksperymentalnym a widmem symulowanym przy pomocy metody inkrementalnej. Uwzględnienie niewielkich korekt położeń, zdecydowanie polepszyło dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego.
12. Wyznaczono masy molowe otrzymanych homopolimerów stosując metodę chromatografii żelowej (GPC), a temperaturę zeszklenia określono stosując analizę termiczną (DSC). Największe wartości masowo średnich mas molowych (M_w) uzyskano dla homopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej natomiast najniższe wartości M_w dla polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji anionowej. Podobną zależność zaobserwowano dla wartości temperatur zeszklenia, wraz ze wzrostem wartości M_w wzrosła wartość temperatury zeszklenia.
13. Określono współczynniki reaktywności dla czterech układów komonomerów: metakrylan metylu/akrylan izobutyłu, metakrylan metylu/akrylan *sec*-butyłu, metakrylan *tert*-butyłu/akrylan izobutyłu oraz metakrylan *tert*-butyłu/akrylan *n*-butyłu. Następnie na podstawie wyznaczonych współczynników reaktywności oraz równania Alfrey-Goldfingera, otrzymano kopolimery o zróżnicowanym i z góry założonym składzie – w przybliżeniu równomomowym 50/50 i dominującym udziale jednego z komonomerów: 25/75 i 75/25. Rzeczywisty skład kopolimerów wyznaczono z widm ¹H NMR. Próbki kopolimerów otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze, zatrzymując reakcje na niskim stopniu przereagowania ok. 30%, ponieważ przebieg reakcji kopolimeryzacji przy większej konwersji znacząco obiega od modelu kinetycznego.
14. Analizę mikrostrukturalną kopolimerów PMMA/iBuA, PMMA/*s*BuA oraz PtBuMA/iBuA i PtBuMA/*n*BuA przeprowadzono wykorzystując sygnały karbonylowe widm 100 MHz ¹³C NMR zarejestrowanych w CDCl₃. Do badań wykorzystano dane o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych odpowiednich

homopolimerów oraz dane o składzie poszczególnych próbek kopolimerów. W widmach kopolimerów zaobserwowano w każdym przypadku sekwencje czysto kompozycyjne pochodzące od jednostek akrylowych, czysto kompozycyjne sekwencje metakrylowe oraz znajdujące się pomiędzy nimi sekwencje mieszane. Porównując widma kopolimerów o różnym składzie z widmami homopolimerów, wstępnie przypisano sekwencje o jednorodnej kompozycji, natomiast szczegółową analizę przeprowadzono w oparciu o inkrementalne obliczenia rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Na podstawie uzyskanych danych przeprowadzono symulacje sygnałów karbonylowych na poziomie pentad konfiguracyjnych.

V. Wnioski

1. Po raz pierwszy wykorzystując sygnał karbonylowy dokonano charakterystyki mikrostrukturalnej poli(metakrylanu *tert*-butylu), poli(akrylanu izobutylu) i poli(akrylanu *sec*-butylu) oraz następujących kopolimerów: poli(metakrylanu metylu-*ko*-akrylanu izobutylu), poli(metakrylanu metylu-*ko*-akrylanu *sec*-butylu), poli(metakrylanu *tert*-butylu-*ko*-akrylanu izobutylu), poli(metakrylanu *tert*-butylu-*ko*-akrylanu *n*-butylu).
2. Ponadto, również po raz pierwszy na podstawie analizy sygnału metylenowego β -CH₂ przeprowadzono charakterystykę wszystkich czterech poliakrylanów butylu: poli(akrylanu izobutylu), poli(akrylanu *sec*-butylu), poli(akrylanu *n*-butylu), poli(akrylanu *tert*-butylu) i porównano stopień syndiotaktyczności badanych homopolimerów.
3. Wykazano przydatność metody inkrementalnej do obliczania wartości przesunięć poszczególnych sekwencji w homopolimerach jak i kopolimerach akrylowych. Metoda może być wykorzystywana z powodzeniem do sygnałów karbonylowych jak i metylenowych, natomiast w każdym przypadku zaobserwowano niewielkie rozbieżności w przesunięciach dla sekwencji mieszanych. Wprowadzenie drobnych korekt położeń zdecydowanie polepszyło dopasowanie widm symulowanych.
4. Analiza mikrostrukturalna homopolimerów z wykorzystaniem sygnału karbonylowego została przeprowadzona na poziomie heptad konfiguracyjnych, za wyjątkiem syndiotaktycznego PiBuA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie oraz izotaktycznego PiBuA zarejestrowanego w deuterowanym chloroformie, dla których osiągnięto dotąd poziom pentad.
5. Analizę sygnału metylenowego, β -CH₂ badanych poliakrylanów butylu przeprowadzono na poziomie heksad konfiguracyjnych z uwzględnieniem dalszego rozszczepienia niektórych sekwencji na oktady. Dotychczasowa analiza tych sygnałów była ograniczona do tetrad.
6. W przypadku badanych kopolimerów obserwowane efekty konfiguracyjne różniły się w zależności od komonomerów. Udział sekwencji czysto kompozycyjnych pochodzących od jednostek metakrylanu *tert*-butylu był zdecydowanie mniejszy niż dla metakrylanu metylu, natomiast komonomer ten wprowadził większy udział sekwencji mieszanych w łańcuchu kopolimeru niż metakrylan metylu. W badanych kopolimerach w każdym przypadku sygnał karbonylowy rozdzielał się na pentady konfiguracyjno-kompozycyjne, chociaż zastosowane komonomery akrylowe wprowadzały niezbyt duże

efekty konfiguracyjne. Pomimo tego, że dla kopolimeru PMMA/*s*BuA zaobserwowano mniejsze efekty konfiguracyjne pochodzące od jednostek akrylowych niż dla pozostałych komonomerów, a sekwencje zawierające jednostki akrylanu *sec*-butylu są widoczne tylko na poziomie triad i dają sygnały znacznie poszerzone, to z powodzeniem przeprowadzono symulacje dla tego układu na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

7. Przy zastosowaniu katalizatorów redoks, celem obniżenia temperatury prowadzenia reakcji, otrzymano łańcuchy homopolimerów metakrylowych oraz akrylowych o większej dominacji struktur syndiotaktycznych.

VI. Część eksperymentalna

1. Synteza homopolimerów:

Badane homopolimery: poli(metakrylan metylu), PMMA, poli(metakrylan *tert*-butylu), PtBuMA, poli(akrylan *n*-butylu), PnBuA, poli(akrylan izobutylu), PiBuA, poli(akrylan *sec*-butylu), PsBuA, oraz poli(akrylan *tert*-butylu), PtBuA otrzymano na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej w roztworze i emulsji oraz polimeryzacji anionowej.

1.1. Polimeryzacja wolnorodnikowa w roztworze

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne umieszczano mieszaninę monomeru z 2-butanonem w stosunku wagowym 2:3. Reakcje inicjowano dodając 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN) w ilości 0,005 mol/l. Polimeryzacje prowadzono 2 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (78°C). Po zakończeniu polimeryzacji polimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce.¹⁰⁰

1.2. Polimeryzacja emulsyjna

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano wodę z laurylosiarczanem sodu (SDS) w ilości 1% (wag). Całość rozpuszczano i ogrzewano do temp. 70°C, a następnie intensywnie mieszając dodawano monomer w stosunku wagowym monomer/woda 1:3 do momentu powstania stabilnej emulsji. Następnie do kolby dodawano wodny roztwór inicjatora, nadsiarczanu potasu w ilości 0,3% (wag). Reakcję prowadzono przez 3h w temperaturze 70°C. Po zakończeniu reakcji część emulsji skoagulowano w metanolu, pozostawiano na 24h, a następnie przesączano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany polimer suszono w temperaturze 60°C przez 24h.¹⁰¹

1.3. Polimeryzacja anionowa

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w termometr, rurkę chlorowapniową oraz mieszadło magnetyczne umieszczano mieszaninę monomeru z heksanem w stosunku wagowym 1:2,5. Jako inicjator reakcji polimeryzacji zastosowano *n*-butylolit (2,5 molowy roztwór *n*-butylolitu w heksanie) w stosunku molowym inicjator/monomer 1:50. Polimeryzacje prowadzono 3 godziny w oparach ciekłego azotu

osiągając temperaturę ok. -80°C . Po zakończeniu polimeryzacji polimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce.¹⁰⁰

2. Synteza kopolimerów

2.1. Wyznaczanie współczynników reaktywności metodą Jaacksa

Przed przystąpieniem do wyznaczania współczynników reaktywności dla danego układu każdy z monomerów został oczyszczony poprzez trzykrotne przemycie 5% roztworem NaOH, a następnie kilkakrotne przemycie wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Po procesie ekstrakcji warstwę monomeru suszono nad siarczanem magnezu, po czym całość przesączano na sączku karbowanym i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję właściwą w temperaturze wrzenia dla danego monomeru.

W celu wyznaczenia współczynnika reaktywności danego monomeru w stosunku do innego monomeru, mieszano monomery w stosunku wagowym 95:5 (95% monomeru, dla którego wyznaczany był współczynnik reaktywności).

Otrzymaną mieszaninę monomerów mieszano z rozpuszczalnikiem, 2-butanonem w stosunku wagowym 2:3 i całość ogrzewano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, 78°C . Po osiągnięciu zadanej temperatury do układu wprowadzono inicjator, 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN) w ilości 0,5 % (wag). Próbkę pobierano w regularnych odstępach czasu i analizowano je na podstawie widm ^1H NMR. Przy wyznaczaniu współczynników reaktywności monomerów metakrylowych reakcja biegła przez 5h, natomiast dla monomerów akrylowych przez 50 minut. Różnica w czasie wynikała ze zdecydowanie szybszej konsumpcji monomerów akrylowych w stosunku do metakrylowych.⁹⁶

Poprawność zastosowanej metody sprawdzono podstawiając otrzymane współczynniki reaktywności do równania Alferya-Golfingera, w celu ustalenia wyjściowych stężeń monomerów, które powinny pozwolić na otrzymanie próbek kopolimerów o z góry założonym składzie, 25/75, 50/50 i 75/25. Następnie na podstawie widm ^1H NMR wyznaczono rzeczywisty skład kopolimerów wykazujący wysoką zgodność ze składem zakładanym.

2.2. Kopolimeryzacja wolnorodnikowa w roztworze

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 cm^3 zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne umieszczano mieszaninę komonomerów z 2-butanonem

w stosunku wagowym 2:3. Reakcję inicjowano dodając 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN) w ilości 0,3% (wag). Kopolimeryzację prowadzono 30 minut w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (78°C). Po zakończeniu polimeryzacji kopolimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce. Skład wyjściowej mieszaniny komonomerów obliczano na podstawie równania Alfrey-Goldfingera¹⁷ oraz współczynników reaktywności wyznaczanych na podstawie metody Jaacksa.

3. *Badania zmian syndiotaktyczności łańcucha homopolimerów*

3.1. *Polimeryzacja emulsyjna*

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w termometr chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne umieszczono wodę z laurylosiarczanem sodu (SDS) w ilości 1% (wag). Całość rozpuszczano i ogrzewano do zadanej temperatury, a następnie intensywnie mieszając dodawano monomer w stosunku wagowym monomer/woda 1:3 do momentu powstania stabilnej emulsji. Następnie do kolby dodano wodny roztwór inicjatora w ilości 1% (wag), układ kwas askorbinowy/nadtlenek wodoru (w stosunku 60/40 wag.). Reakcje prowadziło przez 3 h w zakresie temperatur od 35 do 70°C. Po zakończeniu reakcji część emulsji skoagulowano w metanolu, pozostawiano na 24h, a następnie przesączano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany polimer suszono w temperaturze 60°C przez 24h.¹⁰²

4. *Rejestracja widm ¹H i ¹³C NMR polimerów*

Widma ¹H i ¹³C NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400 przy częstotliwości 400 MHz (¹H NMR) i 100 MHz (¹³C NMR). Próbkki homo- i kopolimerów o stężeniu około 10% przygotowywano w C₆D₆, CDCl₃ oraz CD₃COCD₃.

Dla kopolimerów rejestrowano widma ¹H NMR w CDCl₃, w celu określenia rzeczywistego składu kopolimeru. Dla każdej próbki zarejestrowano 64 skany (NS), przy odstępie pomiędzy impulsami D1= 1s.

Widma ¹³C NMR zarejestrowano w C₆D₆, CDCl₃ oraz CD₃COCD₃, w temperaturze T = 40°C stosując 12000 skanów (NS) i odstępy między kolejnymi impulsami wynoszące D1 = 4 s.

5. Symulacja widm NMR

Symulację widm NMR prowadzono przy użyciu programu komputerowego działającego w środowisku matematycznym MATLAB® (*MathWorks, Inc.*). opracowanego we współpracy z dr inż. Norbertem Henzlem z Instytutu Elektroniki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

6. Oznaczanie masy molowej polimerów

Masy molowe otrzymanych polimerów wyznaczono stosując chromatografię żelową (GPC – Gel Permeation Chromatography). Polistyren użyto jako wzorzec, natomiast tetrahydrofuran (THF, stabilizowany 0.025% BHT, Acros) jako rozpuszczalnik. Analizę przeprowadzono wykorzystując następujący system pomiarowy: detektor refraktometryczny Agilent 1260 Infinity RI Detector, pompa Agilent 1260 Infinity typu Quaternary ze zintegrowanym czterokanałowym degazerem, standardowy autosampler Agilent 1260 Infinity oraz zestaw kolumn PLgel 10 µm MIXED-B LS, 300 x 7,5mm. Jako fazę ruchomą zastosowano świeżo destylowany THF, którego natężenie przepływu wynosiło 1.0 ml/min. Pomiarów wykonano w temperaturze 30°C. W wyniku pomiaru dla każdej badanej próbki wyznaczono wagowo średnią masę molową (M_w), liczbowo średnią masę molową (M_n) oraz wartość stosunku M_w/M_n , czyli polidispersyjność polimeru (DI).

7. Oznaczanie temperatury zeszklenia polimerów

Badania DSC przeprowadzono na aparacie TA-DSC 2010 (TA Instruments, Newcastle, DE, USA). Odważki homopolimerów umieszczano w aluminiowych naczynkach, które zamykano mechanicznie. Próbki ogrzewano z szybkością 20,00 °C/min w atmosferze azotu.

VII. Aneks

Sygnał karbonylowy syndiotaktycznego PtBuMA

Tabela A1 Rozkład heptad syndiotaktycznego PtBuMA (próbka A) obliczony według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo		δ [ppm]
		Bernoulliego	Markowa I rzędu	
Heptady	<i>rrrrrr</i>	0,2313	0,2511	176,18
	<i>rrrrrr</i>	0,1278	0,1283	176,18
	<i>rrrrrm</i>	0,0177	0,0164	176,18
	<i>rrrrrr</i>	0,1278	0,1187	176,16
	<i>rrrrrm</i>	0,0353	0,0303	176,16
	<i>rrrrrr</i>	0,0353	0,0424	176,16
	<i>rrrrrm</i>	0,0098	0,0108	176,16
	<i>rrrrmr</i>	0,0177	0,0140	176,14
	<i>rrrrmr</i>	0,0098	0,0100	176,14
	<i>rrrrmm</i>	0,0013	0,0018	176,14
	<i>rrrrrr</i>	0,1278	0,1187	176,91
	<i>rrrrrm</i>	0,0353	0,0303	176,91
	<i>rrrrrr</i>	0,0353	0,0303	176,87
	<i>rrrrrm</i>	0,0098	0,0078	176,86
	<i>rrrrrr</i>	0,0353	0,0392	176,57
	<i>rrrrrm</i>	0,0098	0,0100	176,57
	<i>rrrrrr</i>	0,0098	0,0140	176,57
	<i>rrrrrm</i>	0,0027	0,0036	176,63
	<i>rrrrmr</i>	0,0353	0,0281	176,83
	<i>rrrrmm</i>	0,0098	0,0100	176,83
	<i>rrrrmr</i>	0,0098	0,0072	176,84
	<i>rrrrmm</i>	0,0027	0,0026	176,84
	<i>rrrrmr</i>	0,0098	0,0093	176,62
	<i>rrrrmm</i>	0,0027	0,0033	176,63
	<i>rrrrmr</i>	0,0027	0,0033	176,64

	\overline{mmmrmm}	0,0007	0,0012	176,65
	$rrmmrr$	0,0177	0,0196	177,62
	\overline{mrmmrr}	0,0098	0,0100	177,6
	$mrmmrm$	0,0013	0,0013	177,58
	\overline{rmmmr}	0,0098	0,0130	177,4
	$\overline{rmmmrmm}$	0,0027	0,0033	177,38
	\overline{mmmmrr}	0,0027	0,0046	177,38
	\overline{mmmmrm}	0,0007	0,0012	177,36
	$rrmmmr$	0,0013	0,0021	177,18
	\overline{mmmmmr}	0,0007	0,0015	177,16
	$mmmmmm$	0,0001	0,0003	177,14

Sygnal karbonylowy izotaktycznego PtBuMA

Tabela A2 Rozkład heptad izotaktycznego PtBuMA obliczony według statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo (Markowa I rzędu)	δ [ppm]
Heptady	$rrrrrr$	0,0102	177,21
	$\overline{mr rrrr}$	0,0199	177,26
	$mr rrrm$	0,0097	177,3
	$\overline{r m r r r r}$	0,0086	177,43
	$\overline{r m r r r m}$	0,0084	177,48
	$\overline{m m r r r r}$	0,0307	177,46
	$\overline{m m r r r m}$	0,03	177,51
	$r m r r m r$	0,0018	177,68
	$\overline{m m r r m r}$	0,013	177,7
	$m m r r m m$	0,0231	177,74
	$\overline{r r m r r r}$	0,0086	176,65
	$\overline{r r m r r m}$	0,0084	176,69
	$\overline{m r m r r r}$	0,0084	176,68
	$\overline{m r m r r m}$	0,0082	176,72
	$\overline{r m m r r r}$	0,0133	176,67
	$\overline{r m m r r m}$	0,013	176,71

$\overline{mmmr\overline{rr}}$	0,0474	176,69
$\overline{mmmr\overline{rm}}$	0,0463	176,71
$\overline{rrmr\overline{mr}}$	0,0037	176,85
$\overline{rrmr\overline{mm}}$	0,013	176,88
$\overline{mr\overline{mr}mr}$	0,0036	176,88
$\overline{mr\overline{mr}mm}$	0,0127	176,91
$\overline{rmmr\overline{mr}}$	0,0057	176,87
$\overline{rmmr\overline{mm}}$	0,0201	176,9
$\overline{mmmr\overline{mr}}$	0,0201	176,89
$\overline{mmmr\overline{mm}}$	0,0714	176,92
$\overline{rrmmr\overline{r}}$	0,0067	176,12
$\overline{mr\overline{mm}mr}$	0,013	176,15
$\overline{mrmmr\overline{m}}$	0,0064	176,18
$\overline{rmmmr\overline{r}}$	0,0206	176,14
$\overline{rmmmr\overline{m}}$	0,0201	176,17
$\overline{mmmmr\overline{r}}$	0,0731	176,17
$\overline{mmmmr\overline{m}}$	0,0714	176,2
\overline{rmmmmr}	0,0159	176,16
\overline{mmmmmr}	0,1128	176,19
\overline{mmmmmm}	0,2003	176,21

Sygnal karbonylowy syndiotaktycznego PiBuA i PsBuA

Tabela A3 Rozkład pentad syndiotaktycznego PiBuA obliczony według statystyki Bernoulliego na podstawie widm ^{13}C NMR dla trzech deuterowanych rozpuszczalników, wraz z wartościami przesunięć chemicznych, obliczonymi inkrementalnie.

Prawdopodobieństwo Sekuencje		CDCl ₃		C ₆ D ₆		acetone-d ₆	
		Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>rrrr</i>	0,2887	174,54	0,3137	174,59	0,2964	174,89
	<i>rrrm</i>	0,2103	174,45	0,2109	174,66	0,2106	174,91
	<i>mrrm</i>	0,0383	174,36	0,0355	174,73	0,0374	174,93
	<i>rmrr</i>	0,2103	174,35	0,2109	174,39	0,2106	174,74
	<i>rmrm</i>	0,0766	174,31	0,0709	174,45	0,0748	174,77
	<i>mmrr</i>	0,0766	174,21	0,0709	174,225	0,0748	174,61
	<i>mmrm</i>	0,0279	174,18	0,0238	174,23	0,0266	174,625
	<i>rmmr</i>	0,0383	174,12	0,0355	174,08	0,0374	174,49
	<i>mmmr</i>	0,0279	174,08	0,0238	174,07	0,0266	174,47
	<i>mmmm</i>	0,0051	174,05	0,0040	174,06	0,0047	174,45

Tabela A4 Rozkład heptad syndiotaktycznego PiBuA obliczony według statystyki Bernoulliego dla CDCl₃ i C₆D₆ wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Prawdopodobieństwo Sekuencje		CDCl ₃		C ₆ D ₆	
		Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]
<i>Heptady</i>	<i>rrrrrr</i>	0,1551	174,55	0,1757	174,61
	<i>mrrrrr</i>	0,1130	174,53	0,1181	174,53
	<i>mrrrrm</i>	0,0206	174,52	0,0199	174,50
	<i>rmrrrr</i>	0,1130	174,45	0,1181	174,66
	<i>rmrrrm</i>	0,0412	174,44	0,0397	174,68
	<i>mmrrrr</i>	0,0412	174,45	0,0397	174,72
	<i>mmrrrm</i>	0,0150	174,44	0,0134	174,72
	<i>rmrrmr</i>	0,0206	174,35	0,0199	174,73

	\overline{mmrrmr}	0,0150	174,35	0,0134	174,73
	$mmrrmm$	0,0027	174,35	0,0022	174,73
	$\overline{rrmr\overline{rr}}$	0,1130	174,36	0,1181	174,39
	$\overline{rrmr}rm$	0,0412	174,35	0,0397	174,39
	$\overline{mr}mr\overline{rr}$	0,0412	174,38	0,0397	174,45
	$\overline{mr}mr\overline{rm}$	0,0150	174,37	0,0134	174,45
	$\overline{rmmr\overline{rr}}$	0,0412	174,31	0,0397	174,45
	$\overline{rmmr}rm$	0,0150	174,31	0,0134	174,45
	$\overline{mmmr\overline{rr}}$	0,0150	174,31	0,0134	174,45
	$\overline{mmmr}rm$	0,0055	174,31	0,0045	174,23
	$\overline{rrmr}mr$	0,0412	174,21	0,0397	174,23
	$\overline{rrmr}mm$	0,0150	174,20	0,0134	174,23
	$\overline{mr}mr\overline{mr}$	0,0150	174,18	0,0134	174,23
	$\overline{mr}mrmm$	0,0055	174,21	0,0045	174,23
	$\overline{rmmr}mr$	0,0150	174,18	0,0134	174,23
	$\overline{rmmr}mm$	0,0055	174,18	0,0045	174,23
	$\overline{mmmr}mr$	0,0055	174,18	0,0045	174,23
	$\overline{mmmr}rm$	0,0020	174,18	0,0015	174,23
	$rrmmrr$	0,0206	174,11	0,0199	174,08
	$\overline{mr}mm\overline{rr}$	0,0150	174,14	0,0134	174,08
	$mrmmrm$	0,0027	174,14	0,0022	174,08
	$\overline{rmmmr\overline{r}}$	0,0150	174,08	0,0134	174,07
	$\overline{rmmmr}m$	0,0055	174,10	0,0045	174,07
	$\overline{mmmmr\overline{r}}$	0,0055	174,10	0,0045	174,07
	$\overline{mmmmr}m$	0,0020	174,10	0,0015	174,07
	$rmmmmr$	0,0027	174,05	0,0022	174,06
	\overline{mmmmmr}	0,0020	174,05	0,0015	174,06
	$mmmmmm$	0,0004	174,05	0,0003	174,06

Tabela A5 Rozkład pentad syndiotaktycznego PsBuA obliczony według statystyki Bernoulliego obliczony na podstawie widm ^{13}C NMR dla trzech deuterowanych rozpuszczalników, wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Prawdopodobieństwo Sekuencje		CDCl ₃		C ₆ D ₆		acetone-d ₆	
		Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>rrrr</i>	0,1098	174,33	0,1286	173,05	0,0872	174,72
	<i>rrrm</i>	0,1619	174,29	0,1723	172,98	0,1555	174,69
	<i>mrrm</i>	0,0597	174,25	0,0577	172,91	0,0693	174,66
	<i>rmrr</i>	0,1619	174,11	0,1723	172,76	0,1998	174,48
	<i>rmrm</i>	0,1193	174,01	0,1154	172,69	0,1782	174,44
	<i>mmrr</i>	0,1193	174,24	0,1154	172,93	0,0944	174,66
	<i>mmrm</i>	0,0880	174,15	0,0773	172,82	0,0841	174,625
	<i>rmmr</i>	0,0597	173,77	0,0577	172,39	0,0606	174,13
	<i>mmmr</i>	0,0880	173,91	0,0238	174,07	0,0573	174,30
	<i>mmmm</i>	0,0324	174,05	0,0040	174,06	0,0135	174,47

Tabela A6 Rozkład heptad syndiotaktycznego PsBuA obliczony według statystyki Bernoulliego dla trzech deuterowanych rozpuszczalników, wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Prawdopodobieństwo Sekuencje		CDCl ₃		C ₆ D ₆		acetone-d ₆	
<i>Pentady</i>	<i>Heptady</i>	Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]
<i>rmrr</i>	<i>rrmrrr</i>	0,0520	174,11	0,0590	172,78	0,0587	174,50
	<i>rrmrrm</i>	0,0445	174,09	0,0518	172,76	0,0408	174,49
	<i>mrmrrr</i>	0,0445	174,09	0,0518	172,74	0,0408	174,48
	<i>mrmrrm</i>	0,0382	174,04	0,0455	172,72	0,0283	174,44
<i>rmrm</i>	<i>rmrmrr</i>	0,0361	174,03	0,0335	172,69	0,0408	174,43
	<i>rmrmrm</i>	0,0309	174,01	0,0294	172,62	0,0283	174,41
	<i>mmrmrr</i>	0,0215	173,99	0,0145	172,61	0,0283	174,34
	<i>mmrmrm</i>	0,0185	173,90	0,0127	172,58	0,0196	174,32

Sygnał karbonylowy izotaktycznego PiBuA i PsBuA

Tabela A7 Rozkład pentad izotaktycznego PiBuA i PsBuA obliczony według statystyki Bernoulliego w CDCl₃, wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Sekuencje \ Prawdopodobieństwo		PiBuA		PsBuA	
		Bernoulli	δ [ppm]	Bernoulli	δ [ppm]
<i>Pentady</i>	<i>rrrr</i>	0,0003	174,68	0,0008	174,45
	<i>rrrm</i>	0,0041	174,73	0,0081	174,42
	<i>mrrm</i>	0,0134	174,78	0,0207	174,39
	<i>rmrr</i>	0,0041	174,61	0,0091	174,11
	<i>rmrm</i>	0,0267	174,55	0,0463	174,14
	<i>mmrr</i>	0,0267	174,55	0,0404	174,26
	<i>mmrm</i>	0,1737	174,45	0,2056	174,21
	<i>rmmr</i>	0,0134	174,06	0,0226	173,75
	<i>mmmr</i>	0,1737	174,18	0,2008	173,87
	<i>mmmm</i>	0,5639	174,30	0,4456	174,03

Tabela A8 Rozkład heptad izotaktycznego PsBuA obliczony według statystyki Bernoulliego dla CDCl_3 wraz z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi inkrementalnie.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo (Bernoulli)	δ [ppm]
Heptady	<i>rrrrrr</i>	0,00003	174,45
	<i>mrrrrr</i>	0,00031	174,46
	<i>mrrrrm</i>	0,00071	174,47
	<i>rmrrrr</i>	0,00031	174,42
	<i>rmrrrm</i>	0,00142	174,43
	<i>mmrrrr</i>	0,00142	174,42
	<i>mmrrrm</i>	0,00646	174,43
	<i>rmrrmr</i>	0,00071	174,39
	<i>mmrrmr</i>	0,00646	174,39
	<i>mmrrmm</i>	0,01468	174,39
	<i>rrmrrr</i>	0,00031	174,07
	<i>rrmrrm</i>	0,00142	174,08
	<i>mrmmrr</i>	0,00142	174,09
	<i>mrmmrm</i>	0,00646	174,10
	<i>rmmmrr</i>	0,00142	174,24
	<i>rmmmrm</i>	0,00646	174,24
	<i>mmmmrr</i>	0,00646	174,25
	<i>mmmmrm</i>	0,02935	174,27
	<i>rrmmrr</i>	0,00142	174,08
	<i>rrmmrm</i>	0,00646	174,08
	<i>mrmmmr</i>	0,00646	174,1
	<i>mrmmrm</i>	0,02935	174,13
	<i>rmmmmr</i>	0,00646	174,11
	<i>rmmmrm</i>	0,02935	174,14
	<i>mmmmmr</i>	0,02935	174,16
	<i>mmmmrm</i>	0,13344	174,21
	<i>rrmmrr</i>	0,00071	173,75
	<i>mrmmrr</i>	0,00646	173,75
	<i>mrmmrm</i>	0,01468	173,75
	<i>rmmmrr</i>	0,00646	173,87

	$\overline{rmmmr\overline{m}}$	0,02935	173,84
	$\overline{mmmmr\overline{r}}$	0,02935	173,86
	$\overline{mmmmr\overline{m}}$	0,13344	173,88
	$rmmmmr$	0,01468	173,96
	$\overline{mmmmmr\overline{r}}$	0,13344	174,03
	$mmmmmm$	0,30334	174,04

Sygnal metylenowy β -CH₂ poliakrylanów butylu

Tabela A9 Porównanie rozkładu sekwencji obliczonych na podstawie statystyki Bernoulliego i Markowa I rzędu dla PnBuA.

Sekwencje		Prawdopodobieństwo	
		Bernoulli	Markowa I rzędu
<i>Tetrydy</i>	rrr	0,3874	0,3752
	\overline{rrm}	0,2880	0,2956
	mrm	0,0535	0,0582
	rmr	0,1440	0,1566
	\overline{mmr}	0,1071	0,0988
	mmm	0,0199	0,0156
<i>Heksady</i>	$rrrrr$	0,2059	0,1931
	\overline{mrrrr}	0,1531	0,1521
	$mrrrm$	0,0285	0,0300
	\overline{rrrmr}	0,1531	0,1612
	\overline{rrrmm}	0,0569	0,0509
	\overline{mrrmr}	0,0569	0,0635
	\overline{mrrmm}	0,0212	0,0200
	$rmrmr$	0,0285	0,0336
	\overline{mmrmr}	0,0212	0,0212
	$mmrmm$	0,0039	0,0033
	$rrmrr$	0,0765	0,0806
	\overline{mrmmr}	0,0569	0,0635
	$mrmm$	0,0106	0,0125
	\overline{rmmrr}	0,0569	0,0539
	\overline{mmmrr}	0,0212	0,0170
	\overline{rmmrm}	0,0212	0,0212

	\overline{mmmr}	0,0079	0,0067
	$rmmr$	0,0106	0,0090
	\overline{mmmr}	0,0079	0,0057
	$mmmm$	0,0015	0,0009

Tabela A10 Rozszczepienie heksad na oktady dla PnBuA

$rrrrr$		\overline{rrrrm}		\overline{rrrmr}	
$rrrrrr$	$rrrrrm$	\overline{rrrrmr}	\overline{rrrrmm}	\overline{rrrrmr}	\overline{rrrrrm}
35,53	35,43	35,70	35,76	35,09	34,92

Tabela A11 Rozszczepienie heksad na oktady dla PsBuA

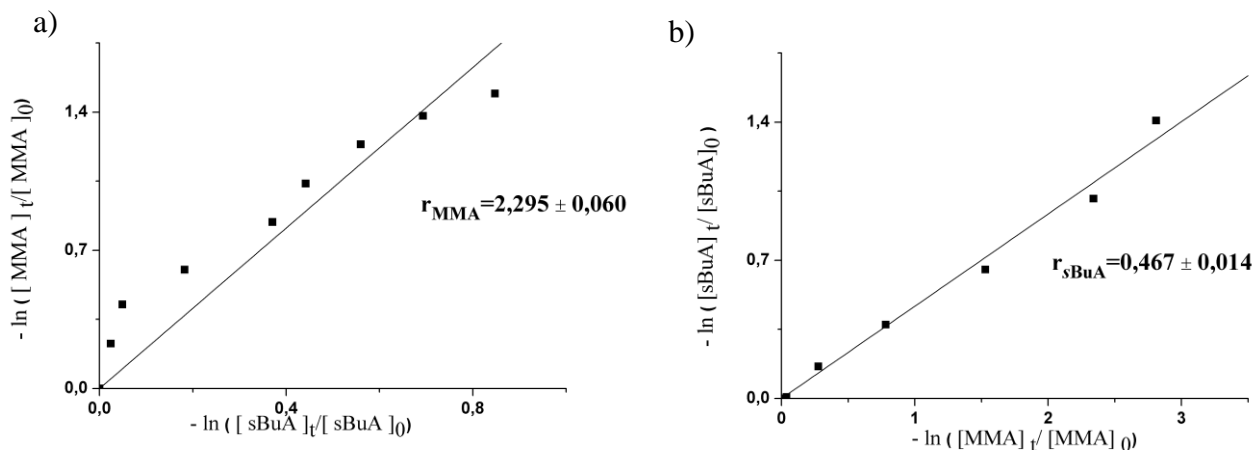
\overline{rrmr}		\overline{rrmm}		$rmrmr$		\overline{mmrmr}	
\overline{rrrrmr}	\overline{rrrrrm}	\overline{rrrrmr}	\overline{rrrrmm}	$rrmrmr$	$rrmrmm$	\overline{mmrmr}	\overline{mmrmrm}
35,44	35,24	34,58	34,43	34,40	34,32	34,30	34,25

Tabela A12 Rozszczepienie heksad na oktady dla PtBuA

\overline{rrmr}		\overline{mrmmr}		\overline{mrmm}	
\overline{rrrrmr}	\overline{rrrrrm}	\overline{mrmmr}	\overline{mrmmrm}	\overline{mrmmmr}	\overline{mrmmmm}
35,90	35,79	35,41	35,28	35,24	35,10

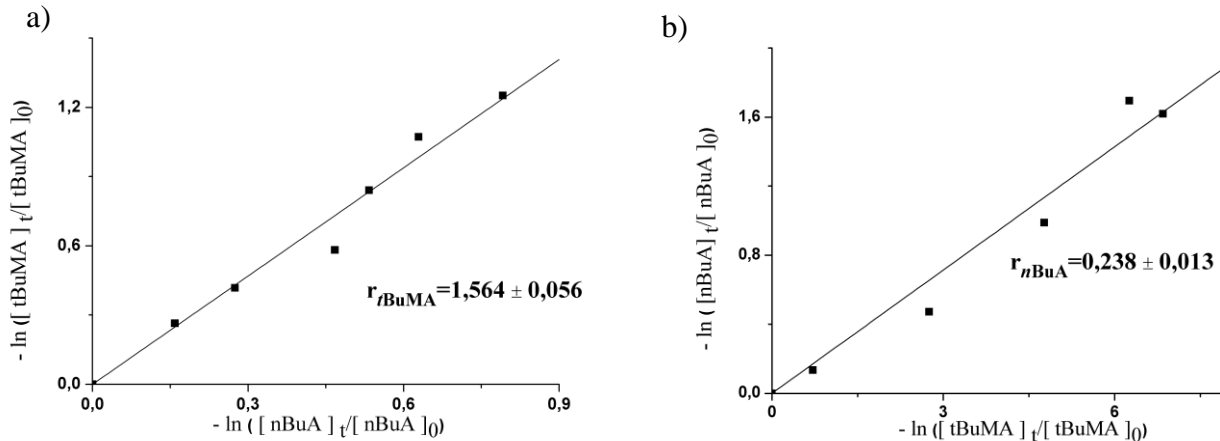
Wyznaczenie współczynników reaktywności

Układ metakrylan metylu-akrylan *sec*-butylu



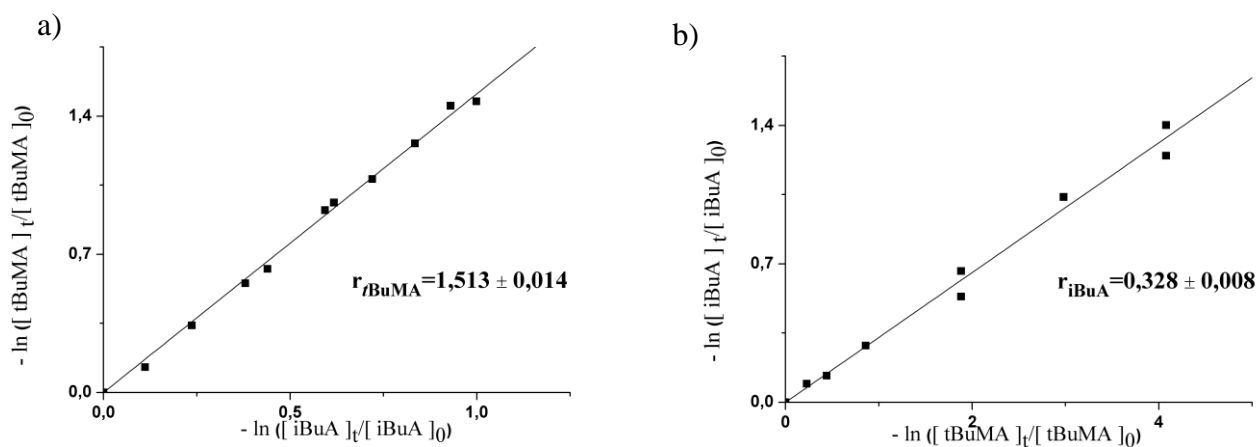
Rysunek A1 Wykres Jaacksa dla rodnikowej kopolimeryzacji MMA z *s*BuA, stosunek wagowy monomerów a) 95:5, b) 5:95

Układ metakrylan *tert*-butylu-akrylan *n*-butylu



Rysunek A2 Wykres Jaacksa dla rodnikowej kopolimeryzacji *t*BuMA z *n*BuA, stosunek wagowy monomerów a) 95:5, b) 5:95

Układ metakrylan tert-butylu-akrylan izobutylu



Rysunek A3 Wykres Jaacksa dla rodnikowej kopolimeryzacji *t*BuMA z *i*BuA, stosunek wagowy monomerów a) 95:5, b) 5:95

Tabela A13 Dane do symulacji sygnału karbonylowego PMMA/iBuA na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Sekwencje		F_M			δ
Triady	Pentady	0,27	0,60	0,71	[ppm]
P(ArArA)	P(MrArArArM)	0,0057	0,0045	0,0025	174,55
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0079	0,0063	0,0035	174,53
	P(MmArArAmM)	0,0027	0,0022	0,0012	174,51
	$\overline{P(MrArArArA)}$	0,0378	0,0076	0,0027	174,48
	$\overline{P(MrArArAmA)}$	0,0126	0,0025	0,0009	174,51
	$\overline{P(MmArArArA)}$	0,0263	0,0053	0,0019	174,46
	$\overline{P(MmArArAmA)}$	0,0088	0,0018	0,0006	174,49
	P(ArArArArA)	0,0632	0,0032	0,0007	174,41
	$\overline{P(ArArArAmA)}$	0,0421	0,0022	0,0005	174,44
	P(AmArArAmA)	0,0070	0,0004	0,0001	174,47
$\overline{P(ArAmA)}$	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0038	0,0030	0,0017	174,29
	$\overline{P(MrAmArAmM)}$	0,0026	0,0021	0,0012	174,27
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0026	0,0021	0,0012	174,29
	$\overline{P(MmAmArAmM)}$	0,0018	0,0015	0,0008	174,27
	$\overline{P(MrAmArArA)}$	0,0126	0,0025	0,0009	174,22
	$\overline{P(MrAmArAmA)}$	0,0042	0,0008	0,0003	174,25
	$\overline{P(MmAmArArA)}$	0,0088	0,0018	0,0006	174,22
	$\overline{P(MmAmArAmA)}$	0,0029	0,0006	0,0002	174,25
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0126	0,0025	0,0009	174,34
	$\overline{P(ArAmArAmM)}$	0,0088	0,0018	0,0006	174,32
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0042	0,0008	0,0003	174,25
	$\overline{P(AmAmArAmM)}$	0,0029	0,0006	0,0002	174,23
	$\overline{P(ArAmArArA)}$	0,0421	0,0022	0,0005	174,27
	$\overline{P(ArAmArAmA)}$	0,0140	0,0007	0,0002	174,30
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0140	0,0007	0,0002	174,18
	$\overline{P(AmAmArAmA)}$	0,0047	0,0002	0,0001	174,21
	P(MrAmAmArM)	0,0006	0,0005	0,0003	174,03
	$\overline{P(MrAmAmAmM)}$	0,0009	0,0007	0,0004	174,03
	P(MmAmAmAmM)	0,0003	0,0002	0,0001	174,03
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0042	0,0008	0,0003	174,08

P(AmAmA)	$\overline{P(MrAmAmAmA)}$	0,0014	0,0003	0,0001	173,99
	$\overline{P(MmAmAmArA)}$	0,0029	0,0006	0,0002	174,08
	$\overline{P(MmAmAmAmA)}$	0,0010	0,0002	0,0001	173,99
	$P(ArAmAmArA)$	0,0070	0,0004	0,0001	174,13
	$\overline{P(ArAmAmAmA)}$	0,0047	0,0002	0,0001	174,04
	$P(AmAmAmAmA)$	0,0008	0,0000	0,0000	173,95
P(ArMrA)	$P(MrArMrArM)$	0,0013	0,0042	0,0037	175,69
	$\overline{P(MrArMrAmM)}$	0,0018	0,0058	0,0052	175,69
	$P(MmArMrAmM)$	0,0006	0,0020	0,0018	175,69
	$\overline{P(MrArMrArA)}$	0,0089	0,0071	0,0040	175,69
	$\overline{P(MrArMrAmA)}$	0,0030	0,0024	0,0014	175,69
	$\overline{P(MmArMrArA)}$	0,0062	0,0049	0,0028	175,69
	$\overline{P(MmArMrAmA)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,69
	$P(ArArMrArA)$	0,0149	0,0030	0,0011	175,69
	$\overline{P(ArArMrAmA)}$	0,0099	0,0020	0,0007	175,69
	$P(AmArMrAmA)$	0,0017	0,0003	0,0001	175,69
$\overline{P(ArMmA)}$	$\overline{P(MrAmMrArM)}$	0,0018	0,0058	0,0052	175,51
	$\overline{P(MrAmMrAmM)}$	0,0013	0,0040	0,0036	175,51
	$\overline{P(MmAmMrArM)}$	0,0013	0,0040	0,0036	175,51
	$\overline{P(MmAmMrAmM)}$	0,0009	0,0028	0,0025	175,51
	$\overline{P(MrAmMrArA)}$	0,0062	0,0049	0,0028	175,51
	$\overline{P(MrAmMrAmA)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,51
	$\overline{P(MmAmMrArA)}$	0,0043	0,0034	0,0019	175,51
	$\overline{P(MmAmMrAmA)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,51
	$\overline{P(ArAmMrArM)}$	0,0062	0,0049	0,0028	175,51
	$\overline{P(ArAmMrAmM)}$	0,0043	0,0034	0,0019	175,51
	$\overline{P(AmAmMrArM)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,51
	$\overline{P(AmAmMrAmM)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,51
	$\overline{P(ArAmMrArA)}$	0,0207	0,0042	0,0015	175,51
	$\overline{P(ArAmMrAmA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	175,51
	$\overline{P(AmAmMrArA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	175,51
	$\overline{P(AmAmMrAmA)}$	0,0023	0,0005	0,0002	175,51
	$P(MrAmMmArM)$	0,0006	0,0020	0,0018	175,33
	$\overline{P(MrAmMmAmM)}$	0,0009	0,0028	0,0025	175,33
	$P(MmAmMmAmM)$	0,0003	0,0010	0,0009	175,33

P(AmMmA)	$\overline{P(MrAmMmAra)}$	0,0043	0,0034	0,0019	175,33
	$\overline{P(MrAmMmAma)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,33
	$\overline{P(MmAmaMmAra)}$	0,0030	0,0024	0,0013	175,33
	$\overline{P(MmAmaMmAma)}$	0,0010	0,0008	0,0005	175,33
	$P(AraMmAraA)$	0,0072	0,0015	0,0005	175,33
	$\overline{P(AraMmAmaA)}$	0,0048	0,0010	0,0003	175,33
	$P(AmaMmAmaA)$	0,0008	0,0002	0,0001	175,33
$\overline{P(AraArM)}$	$\overline{P(MrMrAraArM)}$	0,0046	0,0146	0,0129	174,94
	$\overline{P(MrMrAraAmM)}$	0,0032	0,0102	0,0090	174,92
	$\overline{P(MmMrAraArM)}$	0,0011	0,0034	0,0030	174,98
	$\overline{P(MmMrAraAmM)}$	0,0008	0,0024	0,0021	174,96
	$\overline{P(MrMrAraArA)}$	0,0155	0,0124	0,0069	174,87
	$\overline{P(MrMrAraAmA)}$	0,0052	0,0041	0,0023	174,90
	$\overline{P(MmMrAraArA)}$	0,0036	0,0029	0,0016	174,91
	$\overline{P(MmMrAraAmA)}$	0,0012	0,0010	0,0006	174,94
	$\overline{P(ArMrAraArM)}$	0,0089	0,0071	0,0040	174,98
	$\overline{P(ArMrAraAmM)}$	0,0062	0,0049	0,0028	174,96
	$\overline{P(AmMrAraArM)}$	0,0062	0,0049	0,0028	174,94
	$\overline{P(AmMrAraAmM)}$	0,0043	0,0034	0,0019	174,92
	$\overline{P(ArMrAraArA)}$	0,0297	0,0060	0,0021	174,91
	$\overline{P(ArMrAraAmA)}$	0,0099	0,0020	0,0007	174,94
	$\overline{P(AmMrAraArA)}$	0,0207	0,0042	0,0015	174,87
	$\overline{P(AmMrAraAmA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	174,90
$\overline{P(AraAmM)}$	$\overline{P(MrMrAmArM)}$	0,0015	0,0049	0,0044	175,61
	$\overline{P(MrMrAmAmM)}$	0,0011	0,0034	0,0031	175,59
	$\overline{P(MmMrAmArM)}$	0,0004	0,0011	0,0010	175,61
	$\overline{P(MmMrAmAmM)}$	0,0003	0,0008	0,0007	175,59
	$\overline{P(MrMrAmArA)}$	0,0052	0,0041	0,0023	175,54
	$\overline{P(MrMrAmAmA)}$	0,0017	0,0014	0,0008	175,57
	$\overline{P(MmMrAmArA)}$	0,0012	0,0010	0,0006	175,54
	$\overline{P(MmMrAmAmA)}$	0,0004	0,0003	0,0002	175,57
	$\overline{P(ArMrAmArM)}$	0,0030	0,0024	0,0014	175,59
	$\overline{P(ArMrAmAmM)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,57
	$\overline{P(AmMrAmArM)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,59
	$\overline{P(AmMrAmAmM)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,57

	$\overline{P(ArMrAmArA)}$	0,0099	0,0020	0,0007	175,52
	$\overline{P(ArMrAmAmA)}$	0,0033	0,0007	0,0002	175,55
	$\overline{P(AmMrAmArA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	175,52
	$\overline{P(AmMrAmAmA)}$	0,0023	0,0005	0,0002	175,55
$\overline{P(AmArM)}$	$\overline{P(MrMmArArM)}$	0,0032	0,0102	0,0090	175,61
	$\overline{P(MrMmArAmM)}$	0,0022	0,0071	0,0062	175,59
	$\overline{P(MmMmArArM)}$	0,0008	0,0024	0,0021	175,61
	$\overline{P(MmMmArAmM)}$	0,0005	0,0017	0,0015	175,59
	$\overline{P(MrMmArArA)}$	0,0108	0,0086	0,0048	175,54
	$\overline{P(MrMmArAmA)}$	0,0036	0,0029	0,0016	175,57
	$\overline{P(MmMmArArA)}$	0,0025	0,0020	0,0011	175,54
	$\overline{P(MmMmArAmA)}$	0,0008	0,0007	0,0004	175,57
	$\overline{P(ArMmArArM)}$	0,0062	0,0049	0,0028	175,59
	$\overline{P(ArMmArAmM)}$	0,0043	0,0034	0,0019	175,57
	$\overline{P(AmMmArArM)}$	0,0043	0,0034	0,0019	175,59
	$\overline{P(AmMmArAmM)}$	0,0030	0,0024	0,0013	175,57
	$\overline{P(ArMmArArA)}$	0,0207	0,0042	0,0015	175,52
	$\overline{P(ArMmArAmA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	175,55
	$\overline{P(AmMmArArA)}$	0,0144	0,0029	0,0010	175,52
	$\overline{P(AmMmArAmA)}$	0,0048	0,0010	0,0003	175,55
$\overline{P(AmAmM)}$	$\overline{P(MrMmAmArM)}$	0,0011	0,0034	0,0031	175,35
	$\overline{P(MrMmAmAmM)}$	0,0007	0,0024	0,0021	175,35
	$\overline{P(MmMmAmArM)}$	0,0003	0,0008	0,0007	175,35
	$\overline{P(MmMmAmAmM)}$	0,0002	0,0006	0,0005	175,35
	$\overline{P(MrMmAmArA)}$	0,0036	0,0029	0,0016	175,40
	$\overline{P(MrMmAmAmA)}$	0,0012	0,0010	0,0006	175,31
	$\overline{P(MmMmAmArA)}$	0,0008	0,0007	0,0004	175,40
	$\overline{P(MmMmAmAmA)}$	0,0003	0,0002	0,0001	175,31
	$\overline{P(ArMmAmArM)}$	0,0021	0,0016	0,0009	175,33
	$\overline{P(ArMmAmAmM)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,33
	$\overline{P(AmMmAmArM)}$	0,0014	0,0011	0,0007	175,33
	$\overline{P(AmMmAmAmM)}$	0,0010	0,0008	0,0005	175,33
	$\overline{P(ArMmAmArA)}$	0,0069	0,0014	0,0005	175,38
	$\overline{P(ArMmAmAmA)}$	0,0023	0,0005	0,0002	175,29
	$\overline{P(AmMmAmArA)}$	0,0048	0,0010	0,0003	175,38

	$\overline{P(AMMmAMmA)}$	0,0016	0,0003	0,0001	175,29
$\overline{P(MrMrA)}$	$\overline{P(MrMrMrArM)}$	0,0019	0,0237	0,0331	176,77
	$\overline{P(MrMrMrAmM)}$	0,0013	0,0165	0,0230	176,77
	$\overline{P(MmMrMrArM)}$	0,0004	0,0056	0,0078	176,79
	$\overline{P(MmMrMrAmM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	176,79
	$\overline{P(MrMrMrArA)}$	0,0064	0,0201	0,0177	176,77
	$\overline{P(MrMrMrAmA)}$	0,0021	0,0067	0,0060	176,77
	$\overline{P(MmMrMrArA)}$	0,0015	0,0047	0,0042	176,79
	$\overline{P(MmMrMrAmA)}$	0,0005	0,0016	0,0014	176,79
	$\overline{P(ArMrMrArM)}$	0,0037	0,0115	0,0102	176,81
	$\overline{P(ArMrMrAmM)}$	0,0025	0,0080	0,0071	176,81
	$\overline{P(AMrMrArM)}$	0,0025	0,0080	0,0071	176,95
	$\overline{P(AMrMrAmM)}$	0,0018	0,0056	0,0049	176,95
	$\overline{P(ArMrMrArA)}$	0,0122	0,0097	0,0054	176,81
	$\overline{P(ArMrMrAmA)}$	0,0041	0,0032	0,0019	176,81
	$\overline{P(AMrMrArA)}$	0,0085	0,0068	0,0038	176,95
	$\overline{P(AMrMrAmA)}$	0,0028	0,0023	0,0013	176,95
$\overline{P(MrMmA)}$	$\overline{P(MrMrMmArM)}$	0,0013	0,0165	0,0230	176,59
	$\overline{P(MrMrMmAmM)}$	0,0009	0,0114	0,0160	176,59
	$\overline{P(MmMrMmArM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	176,61
	$\overline{P(MmMrMmAmM)}$	0,0002	0,0027	0,0038	176,61
	$\overline{P(MrMrMmArA)}$	0,0044	0,0139	0,0123	176,59
	$\overline{P(MrMrMmAmA)}$	0,0015	0,0046	0,0042	176,59
	$\overline{P(MmMrMmArA)}$	0,0010	0,0033	0,0029	176,61
	$\overline{P(MmMrMmAmA)}$	0,0003	0,0011	0,0010	176,61
	$\overline{P(ArMrMmArM)}$	0,0025	0,0080	0,0071	176,63
	$\overline{P(ArMrMmAmM)}$	0,0018	0,0056	0,0049	176,63
	$\overline{P(AMrMmArM)}$	0,0018	0,0056	0,0049	176,77
	$\overline{P(AMrMmAmM)}$	0,0012	0,0039	0,0034	176,77
	$\overline{P(ArMrMmArA)}$	0,0085	0,0068	0,0038	176,63
	$\overline{P(ArMrMmAmA)}$	0,0028	0,0023	0,0013	176,63
	$\overline{P(AMrMmArA)}$	0,0059	0,0047	0,0026	176,77
	$\overline{P(AMrMmAmA)}$	0,0020	0,0016	0,0009	176,77
	$\overline{P(MrMmMrArM)}$	0,0004	0,0056	0,0078	175,92
	$\overline{P(MrMmMrAmM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	175,92

$\overline{P(MmMrA)}$	$\overline{P(MmMmMrArM)}$	0,0001	0,0013	0,0018	175,92
	$\overline{P(MmMmMrAmM)}$	0,0001	0,0009	0,0013	175,92
	$\overline{P(MrMmMrArA)}$	0,0015	0,0047	0,0042	175,92
	$\overline{P(MrMmMrAmA)}$	0,0005	0,0016	0,0014	175,92
	$\overline{P(MmMmMrArA)}$	0,0004	0,0011	0,0010	175,92
	$\overline{P(MmMmMrAmA)}$	0,0001	0,0004	0,0003	175,92
	$\overline{P(ArMmMrArM)}$	0,0009	0,0027	0,0024	176,03
	$\overline{P(ArMmMrAmM)}$	0,0006	0,0019	0,0017	176,03
	$\overline{P(AmMmMrArM)}$	0,0006	0,0019	0,0017	175,83
	$\overline{P(AmMmMrAmM)}$	0,0004	0,0013	0,0012	175,83
	$\overline{P(ArMmMrArA)}$	0,0029	0,0023	0,0013	176,03
	$\overline{P(ArMmMrAmA)}$	0,0010	0,0008	0,0004	176,03
	$\overline{P(AmMmMrArA)}$	0,0020	0,0016	0,0009	175,83
	$\overline{P(AmMmMrAmA)}$	0,0007	0,0005	0,0003	175,83
$\overline{P(MmMmA)}$	$\overline{P(MrMmMmArM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	175,74
	$\overline{P(MrMmMmAmM)}$	0,0002	0,0027	0,0038	175,74
	$\overline{P(MmMmMmArM)}$	0,0001	0,0009	0,0013	175,74
	$\overline{P(MmMmMmAmM)}$	0,0001	0,0006	0,0009	175,74
	$\overline{P(MrMmMmArA)}$	0,0010	0,0033	0,0029	175,74
	$\overline{P(MrMmMmAmA)}$	0,0003	0,0011	0,0010	175,74
	$\overline{P(MmMmMmArA)}$	0,0002	0,0008	0,0007	175,74
	$\overline{P(MmMmMmAmA)}$	0,0001	0,0003	0,0002	175,74
	$\overline{P(ArMmMmArM)}$	0,0006	0,0019	0,0017	175,85
	$\overline{P(ArMmMmAmM)}$	0,0004	0,0013	0,0012	175,85
	$\overline{P(AmMmMmArM)}$	0,0004	0,0013	0,0012	175,65
	$\overline{P(AmMmMmAmM)}$	0,0003	0,0009	0,0008	175,65
	$\overline{P(ArMmMmArA)}$	0,0020	0,0016	0,0009	175,85
	$\overline{P(ArMmMmAmA)}$	0,0007	0,0005	0,0003	175,85
	$\overline{P(AmMmMmArA)}$	0,0014	0,0011	0,0006	175,65
	$\overline{P(AmMmMmAmA)}$	0,0005	0,0004	0,0002	175,65
$P(MrArM)$	$P(MrMrArMrM)$	0,0010	0,0118	0,0166	175,33
	$\overline{P(MrMrArMmM)}$	0,0004	0,0056	0,0078	175,37
	$P(MmMrArMmM)$	0,0001	0,0007	0,0009	175,41
	$\overline{P(MrMrArMrA)}$	0,0037	0,0115	0,0102	175,37
	$\overline{P(MrMrArMmA)}$	0,0025	0,0080	0,0071	175,33

	$\overline{P(MmMrArMrA)}$	0,0009	0,0027	0,0024	175,41
	$\overline{P(MmMrArMmA)}$	0,0006	0,0019	0,0017	175,37
	$P(ArMrArMrA)$	0,0035	0,0028	0,0016	175,41
	$\overline{P(ArMrArMmA)}$	0,0049	0,0039	0,0022	175,37
	$P(AmMrArMmA)$	0,0017	0,0013	0,0008	175,33
$\overline{P(MrAmM)}$	$\overline{P(MrMmArMrM)}$	0,0013	0,0165	0,0230	176,00
	$\overline{P(MrMmArMmM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	176,04
	$\overline{P(MmMmArMrM)}$	0,0003	0,0039	0,0054	176,00
	$\overline{P(MmMmArMmM)}$	0,0001	0,0009	0,0013	176,04
	$\overline{P(MrMmArMrA)}$	0,0025	0,0080	0,0071	176,04
	$\overline{P(MrMmArMmA)}$	0,0018	0,0056	0,0049	176,00
	$\overline{P(MmMmArMrA)}$	0,0006	0,0019	0,0017	176,04
	$\overline{P(MmMmArMmA)}$	0,0004	0,0013	0,0012	176,00
	$\overline{P(ArMmArMrM)}$	0,0025	0,0080	0,0071	175,98
	$\overline{P(ArMmArMmM)}$	0,0006	0,0019	0,0017	176,02
	$\overline{P(AmMmArMrM)}$	0,0018	0,0056	0,0049	175,98
	$\overline{P(AmMmArMmM)}$	0,0004	0,0013	0,0012	176,02
	$\overline{P(ArMmArMrA)}$	0,0049	0,0039	0,0022	176,02
	$\overline{P(ArMmArMmA)}$	0,0034	0,0027	0,0015	175,98
	$\overline{P(AmMmArMrA)}$	0,0034	0,0027	0,0015	176,02
	$\overline{P(AmMmArMmA)}$	0,0023	0,0019	0,0011	175,98
$P(MmAmM)$	$P(MrMmAmMrM)$	0,0005	0,0057	0,0080	176,67
	$\overline{P(MrMmAmMmM)}$	0,0002	0,0027	0,0038	176,67
	$P(MmMmAmMmM)$	0,0000	0,0003	0,0004	176,67
	$\overline{P(MrMmAmMrA)}$	0,0018	0,0056	0,0049	176,65
	$\overline{P(MrMmAmMmA)}$	0,0012	0,0039	0,0034	176,65
	$\overline{P(MmMmAmMrA)}$	0,0004	0,0013	0,0012	176,65
	$\overline{P(MmMmAmMmA)}$	0,0003	0,0009	0,0008	176,65
	$P(ArMmAmMrA)$	0,0017	0,0013	0,0008	176,63
	$\overline{P(ArMmAmMmA)}$	0,0023	0,0019	0,0011	176,63
	$P(AmMmAmMmA)$	0,0008	0,0007	0,0004	176,63
$P(MrMrM)$	$P(MrMrMrMrM)$	0,0007	0,0335	0,0739	177,85
	$\overline{P(MrMrMrMmM)}$	0,0003	0,0157	0,0347	177,87
	$P(MmMrMrMmM)$	0,0000	0,0018	0,0041	177,89
	$\overline{P(MrMrMrMrA)}$	0,0026	0,0325	0,0455	177,89

	$\overline{P(MrMrMrMmA)}$	0,0018	0,0226	0,0316	178,03
	$\overline{P(MmMrMrMrA)}$	0,0006	0,0076	0,0107	177,91
	$\overline{P(MmMrMrMmA)}$	0,0004	0,0053	0,0074	178,05
	$\overline{P(ArMrMrMrA)}$	0,0025	0,0079	0,0070	177,93
	$\overline{P(ArMrMrMmA)}$	0,0035	0,0110	0,0097	178,07
	$\overline{P(AmMrMrMmA)}$	0,0012	0,0038	0,0034	178,21
$\overline{P(MrMmM)}$	$\overline{P(MrMmMrMrM)}$	0,0003	0,0157	0,0347	177,00
	$\overline{P(MrMmMrMmM)}$	0,0001	0,0037	0,0081	177,02
	$\overline{P(MmMmMrMrM)}$	0,0001	0,0037	0,0081	177,00
	$\overline{P(MmMmMrMmM)}$	0,0000	0,0009	0,0019	177,02
	$\overline{P(MrMmMrMrA)}$	0,0006	0,0076	0,0107	177,04
	$\overline{P(MrMmMrMmA)}$	0,0004	0,0053	0,0074	177,18
	$\overline{P(MmMmMrMrA)}$	0,0001	0,0018	0,0025	177,04
	$\overline{P(MmMmMrMmA)}$	0,0001	0,0012	0,0017	177,18
	$\overline{P(ArMmMrMrM)}$	0,0006	0,0076	0,0107	177,11
	$\overline{P(ArMmMrMmM)}$	0,0001	0,0018	0,0025	177,13
	$\overline{P(AmMmMrMrM)}$	0,0004	0,0053	0,0074	176,91
	$\overline{P(AmMmMrMmM)}$	0,0001	0,0012	0,0017	176,93
	$\overline{P(ArMmMrMrA)}$	0,0012	0,0037	0,0033	177,15
	$\overline{P(ArMmMrMmA)}$	0,0008	0,0026	0,0023	177,29
	$\overline{P(AmMmMrMrA)}$	0,0008	0,0026	0,0023	176,95
	$\overline{P(AmMmMrMmA)}$	0,0006	0,0018	0,0016	177,09
$\overline{P(MmMmM)}$	-	0,0008	0,0078	0,0125	176,17

Tabela A14 Dane do symulacji sygnału karbonylowego PMMA/sBuA na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Sekwencje		F _M		δ
Triady	Pentady	0,62	0,72	[ppm]
P(ArArA)	P(MrArArArM)	0,0026	0,0014	174,40
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0037	0,0019	174,38
	P(MmArArArM)	0,0013	0,0007	174,36
	$\overline{P(MrArArArA)}$	0,0033	0,0011	174,33
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0022	0,0007	174,36
	$\overline{P(MmArArArA)}$	0,0023	0,0007	174,31
	$\overline{P(MmArArArM)}$	0,0015	0,0005	174,34
	P(ArArArArA)	0,0010	0,0002	174,26
	$\overline{P(ArArArArM)}$	0,0014	0,0003	174,29
	P(AmArArArM)	0,0005	0,0001	174,32
$\overline{P(ArAmA)}$	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0035	0,0018	174,06
	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0024	0,0013	174,04
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0024	0,0013	174,06
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0017	0,0009	174,04
	$\overline{P(MrAmArArA)}$	0,0022	0,0007	173,99
	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0015	0,0005	174,02
	$\overline{P(MmAmArArA)}$	0,0015	0,0005	173,99
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0010	0,0003	174,02
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0022	0,0007	174,11
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0015	0,0005	174,09
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0015	0,0005	174,02
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0010	0,0003	174,00
	$\overline{P(ArAmArArA)}$	0,0014	0,0003	174,04
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0009	0,0002	174,07
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0009	0,0002	173,95
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0006	0,0001	173,98
P(AmAmA)	P(MrAmAmArM)	0,0012	0,0006	173,71
	$\overline{P(MrAmAmArM)}$	0,0016	0,0009	173,71
	P(MmAmAmArM)	0,0006	0,0003	173,71
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0015	0,0005	173,76
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0010	0,0003	173,67

	$\overline{P(MmAmAmArA)}$	0,0010	0,0003	173,76
	$\overline{P(MmAmAmAmA)}$	0,0007	0,0002	173,67
	$P(ArAmAmArA)$	0,0005	0,0001	173,81
	$\overline{P(ArAmAmAmA)}$	0,0006	0,0001	173,72
	$P(AmAmAmAmA)$	0,0002	0,0000	173,63
P(ArMrA)	$P(MrArMrArM)$	0,0042	0,0035	175,73
	$\overline{P(MrArMrAmM)}$	0,0058	0,0049	175,73
	$P(MmArMrAmM)$	0,0020	0,0017	175,73
	$\overline{P(MrArMrArA)}$	0,0052	0,0027	175,73
	$\overline{P(MrArMrAmA)}$	0,0035	0,0018	175,73
	$\overline{P(MmArMrArA)}$	0,0036	0,0019	175,73
	$\overline{P(MmArMrAmA)}$	0,0024	0,0013	175,73
	$P(ArArMrArA)$	0,0016	0,0005	175,73
	$\overline{P(ArArMrAmA)}$	0,0022	0,0007	175,73
	$P(AmArMrAmA)$	0,0007	0,0002	175,73
$\overline{P(ArMmA)}$	$\overline{P(MrAmMrArM)}$	0,0058	0,0049	175,64
	$\overline{P(MrAmMrAmM)}$	0,0040	0,0034	175,64
	$\overline{P(MmAmMrArM)}$	0,0040	0,0034	175,64
	$\overline{P(MmAmMrAmM)}$	0,0028	0,0024	175,64
	$\overline{P(MrAmMrArA)}$	0,0036	0,0019	175,64
	$\overline{P(MrAmMrAmA)}$	0,0024	0,0013	175,64
	$\overline{P(MmAmMrArA)}$	0,0025	0,0013	175,64
	$\overline{P(MmAmMrAmA)}$	0,0017	0,0009	175,64
	$\overline{P(ArAmMrArM)}$	0,0036	0,0019	175,64
	$\overline{P(ArAmMrAmM)}$	0,0025	0,0013	175,64
	$\overline{P(AmAmMrArM)}$	0,0024	0,0013	175,64
	$\overline{P(AmAmMrAmM)}$	0,0017	0,0009	175,64
	$\overline{P(ArAmMrArA)}$	0,0023	0,0007	175,64
	$\overline{P(ArAmMrAmA)}$	0,0015	0,0005	175,64
	$\overline{P(AmAmMrArA)}$	0,0015	0,0005	175,64
	$\overline{P(AmAmMrAmA)}$	0,0010	0,0003	175,64
	$P(MrAmMmArM)$	0,0020	0,0017	175,55
	$\overline{P(MrAmMmAmM)}$	0,0028	0,0024	175,55
	$P(MmAmMmAmM)$	0,0010	0,0008	175,55
	$\overline{P(MrAmMmArA)}$	0,0025	0,0013	175,55

P(AmMmA)	$\overline{P(MrAmMmA)}_A$	0,0017	0,0009	175,55
	$\overline{P(MmAmMmA)}_A$	0,0017	0,0009	175,55
	$\overline{P(MmAmMmA)}_A$	0,0012	0,0006	175,55
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0008	0,0003	175,55
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0010	0,0003	175,55
	$\overline{P(AmAmMmA)}_A$	0,0003	0,0001	175,55
$\overline{P(ArArM)}$	$\overline{P(MrMrArArM)}$	0,0116	0,0098	174,74
	$\overline{P(MrMrArArM)}$	0,0081	0,0068	174,72
	$\overline{P(MmMrArArM)}$	0,0027	0,0023	174,78
	$\overline{P(MmMrArArM)}$	0,0019	0,0016	174,76
	$\overline{P(MrMrArArA)}$	0,0073	0,0038	174,67
	$\overline{P(MrMrArArA)}$	0,0048	0,0025	174,70
	$\overline{P(MmMrArArA)}$	0,0017	0,0009	174,71
	$\overline{P(MmMrArArA)}$	0,0011	0,0006	174,74
	$\overline{P(ArMrArArM)}$	0,0052	0,0027	174,78
	$\overline{P(ArMrArArM)}$	0,0036	0,0019	174,76
	$\overline{P(AmMrArArM)}$	0,0036	0,0019	174,74
	$\overline{P(AmMrArArM)}$	0,0025	0,0013	174,72
	$\overline{P(ArMrArArA)}$	0,0032	0,0011	174,71
	$\overline{P(ArMrArArA)}$	0,0022	0,0007	174,74
	$\overline{P(AmMrArArA)}$	0,0023	0,0007	174,67
	$\overline{P(AmMrArArA)}$	0,0015	0,0005	174,70
$\overline{P(ArAmM)}$	$\overline{P(MrMrAmArM)}$	0,0078	0,0065	176,23
	$\overline{P(MrMrAmArM)}$	0,0054	0,0045	176,21
	$\overline{P(MmMrAmArM)}$	0,0018	0,0015	176,23
	$\overline{P(MmMrAmArM)}$	0,0013	0,0011	176,21
	$\overline{P(MrMrAmArA)}$	0,0048	0,0025	176,16
	$\overline{P(MrMrAmArA)}$	0,0032	0,0017	176,19
	$\overline{P(MmMrAmArA)}$	0,0011	0,0006	176,16
	$\overline{P(MmMrAmArA)}$	0,0008	0,0004	176,19
	$\overline{P(ArMrAmArM)}$	0,0035	0,0018	176,21
	$\overline{P(ArMrAmArM)}$	0,0024	0,0013	176,19
	$\overline{P(AmMrAmArM)}$	0,0024	0,0013	176,21
	$\overline{P(AmMrAmArM)}$	0,0017	0,0009	176,19
	$\overline{P(ArMrAmArA)}$	0,0022	0,0007	176,14

	$\overline{P(ArMrAmAmA)}$	0,0014	0,0005	176,17
	$\overline{P(AmMrAmArA)}$	0,0015	0,0005	176,14
	$\overline{P(AmMrAmAmA)}$	0,0010	0,0003	176,17
$\overline{P(AmArM)}$	$\overline{P(MrMmArArM)}$	0,0081	0,0068	176,23
	$\overline{P(MrMmArAmM)}$	0,0056	0,0047	176,21
	$\overline{P(MmMmArArM)}$	0,0019	0,0016	176,23
	$\overline{P(MmMmArAmM)}$	0,0013	0,0011	176,21
	$\overline{P(MrMmArArA)}$	0,0050	0,0026	176,16
	$\overline{P(MrMmArAmA)}$	0,0034	0,0018	176,19
	$\overline{P(MmMmArArA)}$	0,0012	0,0006	176,16
	$\overline{P(MmMmArAmA)}$	0,0008	0,0004	176,19
	$\overline{P(ArMmArArM)}$	0,0036	0,0019	176,21
	$\overline{P(ArMmArAmM)}$	0,0025	0,0013	176,19
	$\overline{P(AmMmArArM)}$	0,0025	0,0013	176,21
	$\overline{P(AmMmArAmM)}$	0,0017	0,0009	176,19
	$\overline{P(ArMmArArA)}$	0,0023	0,0007	176,14
	$\overline{P(ArMmArAmA)}$	0,0015	0,0005	176,17
	$\overline{P(AmMmArArA)}$	0,0016	0,0005	176,14
	$\overline{P(AmMmArAmA)}$	0,0010	0,0003	176,17
$\overline{P(AmAmM)}$	$\overline{P(MrMmAmArM)}$	0,0054	0,0045	175,89
	$\overline{P(MrMmAmAmM)}$	0,0037	0,0031	175,89
	$\overline{P(MmMmAmArM)}$	0,0013	0,0011	175,89
	$\overline{P(MmMmAmAmM)}$	0,0009	0,0007	175,89
	$\overline{P(MrMmAmArA)}$	0,0034	0,0018	175,94
	$\overline{P(MrMmAmAmA)}$	0,0022	0,0012	175,85
	$\overline{P(MmMmAmArA)}$	0,0008	0,0004	175,94
	$\overline{P(MmMmAmAmA)}$	0,0005	0,0003	175,85
	$\overline{P(ArMmAmArM)}$	0,0024	0,0013	175,87
	$\overline{P(ArMmAmAmM)}$	0,0017	0,0009	175,87
	$\overline{P(AmMmAmArM)}$	0,0017	0,0009	175,87
	$\overline{P(AmMmAmAmM)}$	0,0012	0,0006	175,87
	$\overline{P(ArMmAmArA)}$	0,0015	0,0005	175,92
	$\overline{P(ArMmAmAmA)}$	0,0010	0,0003	175,83
	$\overline{P(AmMmAmArA)}$	0,0010	0,0003	175,92
	$\overline{P(AmMmAmAmA)}$	0,0007	0,0002	175,83

$\overline{P(MrMrA)}$	$\overline{P(MrMrMrArM)}$	0,0256	0,0346	176,79
	$\overline{P(MrMrMrAmM)}$	0,0178	0,0241	176,79
	$\overline{P(MmMrMrArM)}$	0,0060	0,0081	176,81
	$\overline{P(MmMrMrAmM)}$	0,0042	0,0056	176,81
	$\overline{P(MrMrMrArA)}$	0,0160	0,0134	176,79
	$\overline{P(MrMrMrAmA)}$	0,0107	0,0090	176,79
	$\overline{P(MmMrMrArA)}$	0,0037	0,0031	176,81
	$\overline{P(MmMrMrAmA)}$	0,0025	0,0021	176,81
	$\overline{P(ArMrMrArM)}$	0,0115	0,0096	176,83
	$\overline{P(ArMrMrAmM)}$	0,0080	0,0067	176,83
	$\overline{P(AmMrMrArM)}$	0,0080	0,0067	176,97
	$\overline{P(AmMrMrAmM)}$	0,0055	0,0046	176,97
	$\overline{P(ArMrMrArA)}$	0,0071	0,0037	176,83
	$\overline{P(ArMrMrAmA)}$	0,0048	0,0025	176,83
	$\overline{P(AmMrMrArA)}$	0,0050	0,0026	176,97
	$\overline{P(AmMrMrAmA)}$	0,0033	0,0017	176,97
$\overline{P(MrMmA)}$	$\overline{P(MrMrMmArM)}$	0,0178	0,0241	176,70
	$\overline{P(MrMrMmAmM)}$	0,0124	0,0167	176,70
	$\overline{P(MmMrMmArM)}$	0,0042	0,0056	176,72
	$\overline{P(MmMrMmAmM)}$	0,0029	0,0039	176,72
	$\overline{P(MrMrMmArA)}$	0,0111	0,0093	176,70
	$\overline{P(MrMrMmAmA)}$	0,0074	0,0062	176,70
	$\overline{P(MmMrMmArA)}$	0,0026	0,0022	176,72
	$\overline{P(MmMrMmAmA)}$	0,0017	0,0015	176,72
	$\overline{P(ArMrMmArM)}$	0,0080	0,0067	176,74
	$\overline{P(ArMrMmAmM)}$	0,0055	0,0046	176,74
	$\overline{P(AmMrMmArM)}$	0,0055	0,0046	176,88
	$\overline{P(AmMrMmAmM)}$	0,0038	0,0032	176,88
	$\overline{P(ArMrMmArA)}$	0,0050	0,0026	176,74
	$\overline{P(ArMrMmAmA)}$	0,0033	0,0017	176,74
	$\overline{P(AmMrMmArA)}$	0,0034	0,0018	176,88
	$\overline{P(AmMrMmAmA)}$	0,0023	0,0012	176,88
	$\overline{P(MrMmMrArM)}$	0,0060	0,0081	175,94
	$\overline{P(MrMmMrAmM)}$	0,0042	0,0056	175,94
	$\overline{P(MmMmMrArM)}$	0,0014	0,0019	175,94

$\overline{P(MmMrA)}$	$\overline{P(MmMmMrAmM)}$	0,0010	0,0013	175,94
	$\overline{P(MrMmMrArA)}$	0,0037	0,0031	175,94
	$\overline{P(MrMmMrAmA)}$	0,0025	0,0021	175,94
	$\overline{P(MmMmMrArA)}$	0,0009	0,0007	175,94
	$\overline{P(MmMmMrAmA)}$	0,0006	0,0005	175,94
	$\overline{P(ArMmMrArM)}$	0,0027	0,0023	176,05
	$\overline{P(ArMmMrAmM)}$	0,0019	0,0016	176,05
	$\overline{P(AmMmMrArM)}$	0,0019	0,0016	175,85
	$\overline{P(AmMmMrAmM)}$	0,0013	0,0011	175,85
	$\overline{P(ArMmMrArA)}$	0,0017	0,0009	176,05
	$\overline{P(ArMmMrAmA)}$	0,0011	0,0006	176,05
	$\overline{P(AmMmMrArA)}$	0,0012	0,0006	175,85
	$\overline{P(AmMmMrAmA)}$	0,0008	0,0004	175,85
$\overline{P(MmMmA)}$	$\overline{P(MrMmMmArM)}$	0,0042	0,0056	175,85
	$\overline{P(MrMmMmAmM)}$	0,0029	0,0039	175,85
	$\overline{P(MmMmMmArM)}$	0,0010	0,0013	175,85
	$\overline{P(MmMmMmAmM)}$	0,0007	0,0009	175,85
	$\overline{P(MrMmMmArA)}$	0,0026	0,0022	175,85
	$\overline{P(MrMmMmAmA)}$	0,0017	0,0015	175,85
	$\overline{P(MmMmMmArA)}$	0,0006	0,0005	175,85
	$\overline{P(MmMmMmAmA)}$	0,0004	0,0003	175,85
	$\overline{P(ArMmMmArM)}$	0,0019	0,0016	175,96
	$\overline{P(ArMmMmAmM)}$	0,0013	0,0011	175,96
	$\overline{P(AmMmMmArM)}$	0,0013	0,0011	175,76
	$\overline{P(AmMmMmAmM)}$	0,0009	0,0008	175,76
	$\overline{P(ArMmMmArA)}$	0,0012	0,0006	175,96
	$\overline{P(ArMmMmAmA)}$	0,0008	0,0004	175,96
	$\overline{P(AmMmMmArA)}$	0,0008	0,0004	175,76
	$\overline{P(AmMmMmAmA)}$	0,0005	0,0003	175,76
$P(MrArM)$	$P(MrMrArMrM)$	0,0128	0,0173	175,08
	$\overline{P(MrMrArMmM)}$	0,0060	0,0081	175,12
	$P(MmMrArMmM)$	0,0007	0,0010	175,16
	$\overline{P(MrMrArMrA)}$	0,0115	0,0096	175,12
	$\overline{P(MrMrArMmA)}$	0,0080	0,0067	175,08
	$\overline{P(MmMrArMrA)}$	0,0027	0,0023	175,16

	$\overline{P(MmMrArMmA)}$	0,0019	0,0016	175,12
	$P(ArMrArMrA)$	0,0026	0,0013	175,16
	$\overline{P(ArMrArMmA)}$	0,0036	0,0019	175,12
	$P(AmMrArMmA)$	0,0012	0,0006	175,08
$\overline{P(MrAmM)}$	$\overline{P(MrMmArMrM)}$	0,0178	0,0241	176,57
	$\overline{P(MrMmArMmM)}$	0,0042	0,0056	176,61
	$\overline{P(MmMmArMrM)}$	0,0042	0,0056	176,57
	$\overline{P(MmMmArMmM)}$	0,0010	0,0013	176,61
	$\overline{P(MrMmArMrA)}$	0,0080	0,0067	176,61
	$\overline{P(MrMmArMmA)}$	0,0055	0,0046	176,57
	$\overline{P(MmMmArMrA)}$	0,0019	0,0016	176,61
	$\overline{P(MmMmArMmA)}$	0,0013	0,0011	176,57
	$\overline{P(ArMmArMrM)}$	0,0080	0,0067	176,55
	$\overline{P(ArMmArMmM)}$	0,0019	0,0016	176,59
	$\overline{P(AmMmArMrM)}$	0,0055	0,0046	176,55
	$\overline{P(AmMmArMmM)}$	0,0013	0,0011	176,59
	$\overline{P(ArMmArMrA)}$	0,0036	0,0019	176,59
	$\overline{P(ArMmArMmA)}$	0,0025	0,0013	176,55
	$\overline{P(AmMmArMrA)}$	0,0025	0,0013	176,59
	$\overline{P(AmMmArMmA)}$	0,0017	0,0009	176,55
$P(MmAmM)$	$P(MrMmAmMrM)$	0,0062	0,0084	178,06
	$\overline{P(MrMmAmMmM)}$	0,0029	0,0039	178,06
	$P(MmMmAmMmM)$	0,0003	0,0005	178,06
	$\overline{P(MrMmAmMrA)}$	0,0055	0,0046	178,04
	$\overline{P(MrMmAmMmA)}$	0,0038	0,0032	178,04
	$\overline{P(MmMmAmMrA)}$	0,0013	0,0011	178,04
	$\overline{P(MmMmAmMmA)}$	0,0009	0,0008	178,04
	$P(ArMmAmMrA)$	0,0012	0,0006	178,02
	$\overline{P(ArMmAmMmA)}$	0,0017	0,0009	178,02
	$P(AmMmAmMmA)$	0,0006	0,0003	178,02
$P(MrMrM)$	$P(MrMrMrMrM)$	0,0394	0,0856	177,85
	$\overline{P(MrMrMrMmM)}$	0,0185	0,0402	177,87
	$P(MmMrMrMmM)$	0,0022	0,0047	177,89
	$\overline{P(MrMrMrMrA)}$	0,0352	0,0476	177,89
	$\overline{P(MrMrMrMmA)}$	0,0245	0,0330	178,03

	$\overline{P(MmMrMrMrA)}$	0,0083	0,0112	177,91
	$\overline{P(MmMrMrMmA)}$	0,0057	0,0078	178,05
	$P(ArMrMrMrA)$	0,0079	0,0066	177,93
	$\overline{P(ArMrMrMmA)}$	0,0109	0,0092	178,07
	$P(AmMrMrMmA)$	0,0038	0,0032	178,21
$\overline{P(MrMmM)}$	$\overline{P(MrMmMrMrM)}$	0,0185	0,0402	177,00
	$\overline{P(MrMmMrMmM)}$	0,0043	0,0094	177,02
	$\overline{P(MmMmMrMrM)}$	0,0043	0,0094	177,00
	$\overline{P(MmMmMrMmM)}$	0,0010	0,0022	177,02
	$\overline{P(MrMmMrMrA)}$	0,0083	0,0112	177,04
	$\overline{P(MrMmMrMmA)}$	0,0057	0,0078	177,18
	$\overline{P(MmMmMrMrA)}$	0,0019	0,0026	177,04
	$\overline{P(MmMmMrMmA)}$	0,0013	0,0018	177,18
	$\overline{P(ArMmMrMrM)}$	0,0083	0,0112	177,11
	$\overline{P(ArMmMrMmM)}$	0,0019	0,0026	177,13
	$\overline{P(AmMmMrMrM)}$	0,0057	0,0078	176,91
	$\overline{P(AmMmMrMmM)}$	0,0013	0,0018	176,93
	$\overline{P(ArMmMrMrA)}$	0,0037	0,0031	177,15
	$\overline{P(ArMmMrMmA)}$	0,0026	0,0022	177,29
	$\overline{P(AmMmMrMrA)}$	0,0026	0,0022	176,95
	$\overline{P(AmMmMrMmA)}$	0,0018	0,0015	177,09
$P(MmMmM)$	-	0,0086	0,0137	176,17

Tabela A15 Dane do symulacji sygnału karbonylowego P*t*BuMA/iBuA na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych

Sekwencje		F _M			δ [ppm]
Triady	Pentady	0,26	0,57	0,73	
P(ArArA)	P(MrArArArM)	0,0052	0,0049	0,0022	174,55
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0072	0,0068	0,0030	174,53
	P(MmArArArM)	0,0025	0,0024	0,0010	174,51
	$\overline{P(MrArArArA)}$	0,0386	0,0092	0,0021	174,48
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0131	0,0031	0,0007	174,51
	$\overline{P(MmArArArA)}$	0,0268	0,0064	0,0015	174,46
	$\overline{P(MmArArArM)}$	0,0091	0,0022	0,0005	174,49
	P(ArArArArA)	0,0722	0,0043	0,0005	174,41
	$\overline{P(ArArArArM)}$	0,0491	0,0029	0,0003	174,44
	P(AmArArArM)	0,0084	0,0005	0,0001	174,47
$\overline{P(ArAmA)}$	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0035	0,0033	0,0015	174,29
	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0024	0,0023	0,0010	174,27
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0024	0,0023	0,0010	174,29
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0017	0,0016	0,0007	174,27
	$\overline{P(MrAmArArA)}$	0,0131	0,0031	0,0007	174,22
	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0045	0,0011	0,0002	174,25
	$\overline{P(MmAmArArA)}$	0,0091	0,0022	0,0005	174,22
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0031	0,0007	0,0002	174,25
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0131	0,0031	0,0007	174,34
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0091	0,0022	0,0005	174,32
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0045	0,0011	0,0002	174,25
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0031	0,0007	0,0002	174,23
	$\overline{P(ArAmArArA)}$	0,0491	0,0029	0,0003	174,27
	$\overline{P(ArAmArArA)}$	0,0167	0,0010	0,0001	174,30
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0167	0,0010	0,0001	174,18
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0057	0,0003	0,0000	174,21
P(AmAmA)	P(MrAmAmArM)	0,0006	0,0006	0,0003	174,03
	$\overline{P(MrAmAmArM)}$	0,0008	0,0008	0,0003	174,03
	P(MmAmAmArM)	0,0003	0,0003	0,0001	174,03
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0045	0,0011	0,0002	174,08
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0015	0,0004	0,0001	173,99

	$\overline{P(MmAmAmArA)}$	0,0031	0,0007	0,0002	174,08
	$\overline{P(MmAmAmAmA)}$	0,0011	0,0003	0,0001	173,99
	$P(ArAmAmArA)$	0,0084	0,0005	0,0001	174,13
	$\overline{P(ArAmAmAmA)}$	0,0057	0,0003	0,0000	174,04
	$P(AmAmAmAmA)$	0,0010	0,0001	0,0000	173,95
P(ArMrA)	$P(MrArMrArM)$	0,0011	0,0042	0,0035	174,42
	$\overline{P(MrArMrAmM)}$	0,0015	0,0058	0,0049	174,42
	$P(MmArMrAmM)$	0,0005	0,0020	0,0017	174,42
	$\overline{P(MrArMrArA)}$	0,0082	0,0078	0,0034	174,42
	$\overline{P(MrArMrAmA)}$	0,0028	0,0026	0,0012	174,42
	$\overline{P(MmArMrArA)}$	0,0057	0,0054	0,0024	174,42
	$\overline{P(MmArMrAmA)}$	0,0019	0,0018	0,0008	174,42
	$P(ArArMrArA)$	0,0153	0,0036	0,0008	174,42
	$\overline{P(ArArMrAmA)}$	0,0104	0,0025	0,0006	174,42
	$P(AmArMrAmA)$	0,0018	0,0004	0,0001	174,42
$\overline{P(ArMmA)}$	$\overline{P(MrAmMrArM)}$	0,0015	0,0058	0,0049	174,37
	$\overline{P(MrAmMrAmM)}$	0,0011	0,0040	0,0034	174,37
	$\overline{P(MmAmMrArM)}$	0,0011	0,0040	0,0034	174,37
	$\overline{P(MmAmMrAmM)}$	0,0007	0,0028	0,0024	174,37
	$\overline{P(MrAmMrArA)}$	0,0057	0,0054	0,0024	174,37
	$\overline{P(MrAmMrAmA)}$	0,0019	0,0018	0,0008	174,37
	$\overline{P(MmAmMrArA)}$	0,0039	0,0038	0,0017	174,37
	$\overline{P(MmAmMrAmA)}$	0,0013	0,0013	0,0006	174,37
	$\overline{P(ArAmMrArM)}$	0,0057	0,0054	0,0024	174,37
	$\overline{P(ArAmMrAmM)}$	0,0039	0,0038	0,0017	174,37
	$\overline{P(AmAmMrArM)}$	0,0019	0,0018	0,0008	174,37
	$\overline{P(AmAmMrAmM)}$	0,0013	0,0013	0,0006	174,37
	$\overline{P(ArAmMrArA)}$	0,0212	0,0051	0,0012	174,37
	$\overline{P(ArAmMrAmA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	174,37
	$\overline{P(AmAmMrArA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	174,37
	$\overline{P(AmAmMrAmA)}$	0,0025	0,0006	0,0001	174,37
	$P(MrAmMmArM)$	0,0005	0,0020	0,0017	174,32
	$\overline{P(MrAmMmAmM)}$	0,0007	0,0028	0,0024	174,32
	$P(MmAmMmAmM)$	0,0003	0,0010	0,0008	174,32
	$\overline{P(MrAmMmArA)}$	0,0039	0,0038	0,0017	174,32

P(AmMmA)	$\overline{P(MrAmMmA)}_A$	0,0013	0,0013	0,0006	174,32
	$\overline{P(MmAmMmA)}_A$	0,0027	0,0026	0,0011	174,32
	$\overline{P(MmAmMmA)}_A$	0,0009	0,0009	0,0004	174,32
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0074	0,0018	0,0004	174,32
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0050	0,0012	0,0003	174,32
	$\overline{P(AmAmMmA)}_A$	0,0009	0,0002	0,0000	174,32
$\overline{P(ArArM)}$	$\overline{P(MrMrArArM)}$	0,0037	0,0140	0,0118	174,69
	$\overline{P(MrMrArArM)}$	0,0025	0,0097	0,0082	174,67
	$\overline{P(MmMrArArM)}$	0,0010	0,0039	0,0033	174,73
	$\overline{P(MmMrArArM)}$	0,0007	0,0027	0,0023	174,71
	$\overline{P(MrMrArArA)}$	0,0137	0,0131	0,0057	174,62
	$\overline{P(MrMrArArA)}$	0,0047	0,0044	0,0020	174,65
	$\overline{P(MmMrArArA)}$	0,0038	0,0036	0,0016	174,66
	$\overline{P(MmMrArArA)}$	0,0013	0,0012	0,0005	174,69
	$\overline{P(ArMrArArM)}$	0,0082	0,0078	0,0034	174,73
	$\overline{P(ArMrArArM)}$	0,0057	0,0054	0,0024	174,71
	$\overline{P(AmMrArArM)}$	0,0057	0,0054	0,0024	174,69
	$\overline{P(AmMrArArM)}$	0,0039	0,0038	0,0017	174,67
	$\overline{P(ArMrArArA)}$	0,0305	0,0073	0,0017	174,66
	$\overline{P(ArMrArArA)}$	0,0104	0,0025	0,0006	174,69
	$\overline{P(AmMrArArA)}$	0,0212	0,0051	0,0012	174,62
	$\overline{P(AmMrArArA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	174,65
$\overline{P(ArAmM)}$	$\overline{P(MrMrAmArM)}$	0,0012	0,0048	0,0040	175,54
	$\overline{P(MrMrAmArM)}$	0,0009	0,0033	0,0028	175,52
	$\overline{P(MmMrAmArM)}$	0,0003	0,0013	0,0011	175,54
	$\overline{P(MmMrAmArM)}$	0,0002	0,0009	0,0008	175,52
	$\overline{P(MrMrAmArA)}$	0,0047	0,0044	0,0020	175,47
	$\overline{P(MrMrAmArA)}$	0,0016	0,0015	0,0007	175,50
	$\overline{P(MmMrAmArA)}$	0,0013	0,0012	0,0005	175,47
	$\overline{P(MmMrAmArA)}$	0,0004	0,0004	0,0002	175,50
	$\overline{P(ArMrAmArM)}$	0,0028	0,0026	0,0012	175,52
	$\overline{P(ArMrAmArM)}$	0,0019	0,0018	0,0008	175,50
	$\overline{P(AmMrAmArM)}$	0,0019	0,0018	0,0008	175,52
	$\overline{P(AmMrAmArM)}$	0,0013	0,0013	0,0006	175,50
	$\overline{P(ArMrAmArA)}$	0,0104	0,0025	0,0006	175,45

	$\overline{P(ArMrAmAmA)}$	0,0035	0,0008	0,0002	175,48
	$\overline{P(AmMrAmArA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	175,45
	$\overline{P(AmMrAmAmA)}$	0,0025	0,0006	0,0001	175,48
$\overline{P(AmArM)}$	$\overline{P(MrMmArArM)}$	0,0025	0,0097	0,0082	175,54
	$\overline{P(MrMmArAmM)}$	0,0018	0,0067	0,0057	175,52
	$\overline{P(MmMmArArM)}$	0,0007	0,0027	0,0023	175,54
	$\overline{P(MmMmArAmM)}$	0,0005	0,0019	0,0016	175,52
	$\overline{P(MrMmArArA)}$	0,0095	0,0091	0,0040	175,47
	$\overline{P(MrMmArAmA)}$	0,0032	0,0031	0,0014	175,50
	$\overline{P(MmMmArArA)}$	0,0026	0,0025	0,0011	175,47
	$\overline{P(MmMmArAmA)}$	0,0009	0,0009	0,0004	175,50
	$\overline{P(ArMmArArM)}$	0,0057	0,0054	0,0024	175,52
	$\overline{P(ArMmArAmM)}$	0,0039	0,0038	0,0017	175,50
	$\overline{P(AmMmArArM)}$	0,0039	0,0038	0,0017	175,52
	$\overline{P(AmMmArAmM)}$	0,0027	0,0026	0,0011	175,50
	$\overline{P(ArMmArArA)}$	0,0212	0,0051	0,0012	175,45
	$\overline{P(ArMmArAmA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	175,48
	$\overline{P(AmMmArArA)}$	0,0147	0,0035	0,0008	175,45
	$\overline{P(AmMmArAmA)}$	0,0050	0,0012	0,0003	175,48
$\overline{P(AmAmM)}$	$\overline{P(MrMmAmArM)}$	0,0009	0,0033	0,0028	175,28
	$\overline{P(MrMmAmAmM)}$	0,0006	0,0023	0,0019	175,28
	$\overline{P(MmMmAmArM)}$	0,0002	0,0009	0,0008	175,28
	$\overline{P(MmMmAmAmM)}$	0,0002	0,0006	0,0005	175,28
	$\overline{P(MrMmAmArA)}$	0,0032	0,0031	0,0014	175,33
	$\overline{P(MrMmAmAmA)}$	0,0011	0,0011	0,0005	175,24
	$\overline{P(MmMmAmArA)}$	0,0009	0,0009	0,0004	175,33
	$\overline{P(MmMmAmAmA)}$	0,0003	0,0003	0,0001	175,24
	$\overline{P(ArMmAmArM)}$	0,0019	0,0018	0,0008	175,26
	$\overline{P(ArMmAmAmM)}$	0,0013	0,0013	0,0006	175,26
	$\overline{P(AmMmAmArM)}$	0,0013	0,0013	0,0006	175,26
	$\overline{P(AmMmAmAmM)}$	0,0009	0,0009	0,0004	175,26
	$\overline{P(ArMmAmArA)}$	0,0072	0,0017	0,0004	175,31
	$\overline{P(ArMmAmAmA)}$	0,0025	0,0006	0,0001	175,22
	$\overline{P(AmMmAmArA)}$	0,0050	0,0012	0,0003	175,31
	$\overline{P(AmMmAmAmA)}$	0,0017	0,0004	0,0001	175,22

$\overline{P(MrMrA)}$	$\overline{P(MrMrMrArM)}$	0,0013	0,0199	0,0323	175,79
	$\overline{P(MrMrMrAmM)}$	0,0009	0,0138	0,0225	175,79
	$\overline{P(MmMrMrArM)}$	0,0004	0,0055	0,0089	175,81
	$\overline{P(MmMrMrAmM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,81
	$\overline{P(MrMrMrArA)}$	0,0049	0,0186	0,0157	175,79
	$\overline{P(MrMrMrAmA)}$	0,0017	0,0063	0,0053	175,79
	$\overline{P(MmMrMrArA)}$	0,0013	0,0051	0,0043	175,81
	$\overline{P(MmMrMrAmA)}$	0,0005	0,0017	0,0015	175,81
	$\overline{P(ArMrMrArM)}$	0,0029	0,0111	0,0093	175,83
	$\overline{P(ArMrMrAmM)}$	0,0020	0,0077	0,0065	175,83
	$\overline{P(AmMrMrArM)}$	0,0020	0,0077	0,0065	175,97
	$\overline{P(AmMrMrAmM)}$	0,0014	0,0053	0,0045	175,97
	$\overline{P(ArMrMrArA)}$	0,0108	0,0103	0,0045	175,83
	$\overline{P(ArMrMrAmA)}$	0,0037	0,0035	0,0015	175,83
	$\overline{P(AmMrMrArA)}$	0,0075	0,0072	0,0032	175,97
	$\overline{P(AmMrMrAmA)}$	0,0026	0,0024	0,0011	175,97
$\overline{P(MrMmA)}$	$\overline{P(MrMrMmArM)}$	0,0009	0,0138	0,0225	175,74
	$\overline{P(MrMrMmAmM)}$	0,0006	0,0096	0,0156	175,74
	$\overline{P(MmMrMmArM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,76
	$\overline{P(MmMrMmAmM)}$	0,0002	0,0026	0,0043	175,76
	$\overline{P(MrMrMmArA)}$	0,0034	0,0129	0,0109	175,74
	$\overline{P(MrMrMmAmA)}$	0,0012	0,0044	0,0037	175,74
	$\overline{P(MmMrMmArA)}$	0,0009	0,0036	0,0030	175,76
	$\overline{P(MmMrMmAmA)}$	0,0003	0,0012	0,0010	175,76
	$\overline{P(ArMrMmArM)}$	0,0020	0,0077	0,0065	175,78
	$\overline{P(ArMrMmAmM)}$	0,0014	0,0053	0,0045	175,78
	$\overline{P(AmMrMmArM)}$	0,0014	0,0053	0,0045	175,92
	$\overline{P(AmMrMmAmM)}$	0,0010	0,0037	0,0031	175,92
	$\overline{P(ArMrMmArA)}$	0,0075	0,0072	0,0032	175,78
	$\overline{P(ArMrMmAmA)}$	0,0026	0,0024	0,0011	175,78
	$\overline{P(AmMrMmArA)}$	0,0052	0,0050	0,0022	175,92
	$\overline{P(AmMrMmAmA)}$	0,0018	0,0017	0,0007	175,92
	$\overline{P(MrMmMrArM)}$	0,0004	0,0055	0,0089	175,28
	$\overline{P(MrMmMrAmM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,28
	$\overline{P(MmMmMrArM)}$	0,0001	0,0015	0,0025	175,28

$\overline{P(MmMrA)}$	$\overline{P(MmMmMrAmM)}$	0,0001	0,0011	0,0017	175,28
	$\overline{P(MrMmMrArA)}$	0,0013	0,0051	0,0043	175,28
	$\overline{P(MrMmMrAmA)}$	0,0005	0,0017	0,0015	175,28
	$\overline{P(MmMmMrArA)}$	0,0004	0,0014	0,0012	175,28
	$\overline{P(MmMmMrAmA)}$	0,0001	0,0005	0,0004	175,28
	$\overline{P(ArMmMrArM)}$	0,0008	0,0031	0,0026	175,39
	$\overline{P(ArMmMrAmM)}$	0,0006	0,0021	0,0018	175,39
	$\overline{P(AmMmMrArM)}$	0,0006	0,0021	0,0018	175,19
	$\overline{P(AmMmMrAmM)}$	0,0004	0,0015	0,0012	175,19
	$\overline{P(ArMmMrArA)}$	0,0030	0,0029	0,0013	175,39
	$\overline{P(ArMmMrAmA)}$	0,0010	0,0010	0,0004	175,39
	$\overline{P(AmMmMrArA)}$	0,0021	0,0020	0,0009	175,19
	$\overline{P(AmMmMrAmA)}$	0,0007	0,0007	0,0003	175,19
$\overline{P(MmMmA)}$	$\overline{P(MrMmMmArM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,23
	$\overline{P(MrMmMmAmM)}$	0,0002	0,0026	0,0043	175,23
	$\overline{P(MmMmMmArM)}$	0,0001	0,0011	0,0017	175,23
	$\overline{P(MmMmMmAmM)}$	0,0000	0,0007	0,0012	175,23
	$\overline{P(MrMmMmArA)}$	0,0009	0,0036	0,0030	175,23
	$\overline{P(MrMmMmAmA)}$	0,0003	0,0012	0,0010	175,23
	$\overline{P(MmMmMmArA)}$	0,0003	0,0010	0,0008	175,23
	$\overline{P(MmMmMmAmA)}$	0,0001	0,0003	0,0003	175,23
	$\overline{P(ArMmMmArM)}$	0,0006	0,0021	0,0018	175,34
	$\overline{P(ArMmMmAmM)}$	0,0004	0,0015	0,0012	175,34
	$\overline{P(AmMmMmArM)}$	0,0004	0,0015	0,0012	175,14
	$\overline{P(AmMmMmAmM)}$	0,0003	0,0010	0,0009	175,14
	$\overline{P(ArMmMmArA)}$	0,0021	0,0020	0,0009	175,34
	$\overline{P(ArMmMmAmA)}$	0,0007	0,0007	0,0003	175,34
	$\overline{P(AmMmMmArA)}$	0,0014	0,0014	0,0006	175,14
	$\overline{P(AmMmMmAmA)}$	0,0005	0,0005	0,0002	175,14
$P(MrArM)$	$P(MrMrArMrM)$	0,0007	0,0099	0,0162	174,83
	$\overline{P(MrMrArMmM)}$	0,0004	0,0055	0,0089	174,87
	$P(MmMrArMmM)$	0,0000	0,0008	0,0012	174,91
	$\overline{P(MrMrArMrA)}$	0,0029	0,0111	0,0093	174,87
	$\overline{P(MrMrArMmA)}$	0,0020	0,0077	0,0065	174,83
	$\overline{P(MmMrArMrA)}$	0,0008	0,0031	0,0026	174,91

	$\overline{P(MmMrArMmA)}$	0,0006	0,0021	0,0018	174,87
	$P(ArMrArMrA)$	0,0032	0,0031	0,0014	174,91
	$\overline{P(ArMrArMmA)}$	0,0045	0,0043	0,0019	174,87
	$P(AmMrArMmA)$	0,0016	0,0015	0,0007	174,83
$\overline{P(MrAmM)}$	$\overline{P(MrMmArMrM)}$	0,0009	0,0138	0,0225	175,68
	$\overline{P(MrMmArMmM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,72
	$\overline{P(MmMmArMrM)}$	0,0003	0,0038	0,0062	175,68
	$\overline{P(MmMmArMmM)}$	0,0001	0,0011	0,0017	175,72
	$\overline{P(MrMmArMrA)}$	0,0020	0,0077	0,0065	175,72
	$\overline{P(MrMmArMmA)}$	0,0014	0,0053	0,0045	175,68
	$\overline{P(MmMmArMrA)}$	0,0006	0,0021	0,0018	175,72
	$\overline{P(MmMmArMmA)}$	0,0004	0,0015	0,0012	175,68
	$\overline{P(ArMmArMrM)}$	0,0020	0,0077	0,0065	175,66
	$\overline{P(ArMmArMmM)}$	0,0006	0,0021	0,0018	175,70
	$\overline{P(AmMmArMrM)}$	0,0014	0,0053	0,0045	175,66
	$\overline{P(AmMmArMmM)}$	0,0004	0,0015	0,0012	175,70
	$\overline{P(ArMmArMrA)}$	0,0045	0,0043	0,0019	175,70
	$\overline{P(ArMmArMmA)}$	0,0031	0,0030	0,0013	175,66
	$\overline{P(AmMmArMrA)}$	0,0031	0,0030	0,0013	175,70
	$\overline{P(AmMmArMmA)}$	0,0022	0,0021	0,0009	175,66
$P(MmAmM)$	$P(MrMmAmMrM)$	0,0003	0,0048	0,0078	176,53
	$\overline{P(MrMmAmMmM)}$	0,0002	0,0026	0,0043	176,53
	$P(MmMmAmMmM)$	0,0000	0,0004	0,0006	176,53
	$\overline{P(MrMmAmMrA)}$	0,0014	0,0053	0,0045	176,51
	$\overline{P(MrMmAmMmA)}$	0,0010	0,0037	0,0031	176,51
	$\overline{P(MmMmAmMrA)}$	0,0004	0,0015	0,0012	176,51
	$\overline{P(MmMmAmMmA)}$	0,0003	0,0010	0,0009	176,51
	$P(ArMmAmMrA)$	0,0016	0,0015	0,0007	176,49
	$\overline{P(ArMmAmMmA)}$	0,0022	0,0021	0,0009	176,49
	$P(AmMmAmMmA)$	0,0008	0,0007	0,0003	176,49
$P(MrMrM)$	$P(MrMrMrMrM)$	0,0004	0,0237	0,0742	177,16
	$\overline{P(MrMrMrMmM)}$	0,0002	0,0131	0,0410	177,18
	$P(MmMrMrMmM)$	0,0000	0,0018	0,0057	177,20
	$\overline{P(MrMrMrMrA)}$	0,0017	0,0264	0,0429	177,20
	$\overline{P(MrMrMrMmA)}$	0,0012	0,0183	0,0298	177,34

	$\overline{P(MmMrMrMrA)}$	0,0005	0,0073	0,0119	177,22
	$\overline{P(MmMrMrMmA)}$	0,0003	0,0051	0,0082	177,36
	$P(ArMrMrMrA)$	0,0019	0,0073	0,0062	177,24
	$\overline{P(ArMrMrMmA)}$	0,0027	0,0102	0,0086	177,38
	$P(AmMrMrMmA)$	0,0009	0,0035	0,0030	177,52
$\overline{P(MrMmM)}$	$\overline{P(MrMmMrMrM)}$	0,0002	0,0131	0,0410	176,65
	$\overline{P(MrMmMrMmM)}$	0,0001	0,0036	0,0113	176,67
	$\overline{P(MmMmMrMrM)}$	0,0001	0,0036	0,0113	176,65
	$\overline{P(MmMmMrMmM)}$	0,0000	0,0010	0,0031	176,67
	$\overline{P(MrMmMrMrA)}$	0,0005	0,0073	0,0119	176,69
	$\overline{P(MrMmMrMmA)}$	0,0003	0,0051	0,0082	176,83
	$\overline{P(MmMmMrMrA)}$	0,0001	0,0020	0,0033	176,69
	$\overline{P(MmMmMrMmA)}$	0,0001	0,0014	0,0023	176,83
	$\overline{P(ArMmMrMrM)}$	0,0005	0,0073	0,0119	176,76
	$\overline{P(ArMmMrMmM)}$	0,0001	0,0020	0,0033	176,78
	$\overline{P(AmMmMrMrM)}$	0,0003	0,0051	0,0082	176,56
	$\overline{P(AmMmMrMmM)}$	0,0001	0,0014	0,0023	176,58
	$\overline{P(ArMmMrMrA)}$	0,0011	0,0041	0,0034	176,80
	$\overline{P(ArMmMrMmA)}$	0,0007	0,0028	0,0024	176,94
	$\overline{P(AmMmMrMrA)}$	0,0007	0,0028	0,0024	176,60
	$\overline{P(AmMmMrMmA)}$	0,0005	0,0020	0,0017	176,74
$P(MmMmM)$	-	0,0008	0,0089	0,0177	176,22

Tabela A16 Dane do symulacji sygnału karbonylowego PtBuMA/nBuA na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Sekwencje		F _M			δ [ppm]
Triady	Pentady	0,27	0,59	0,74	
P(ArArA)	P(MrArArArM)	0,0052	0,0044	0,0017	174,63
	$\overline{P(MrArArArM)}$	0,0073	0,0062	0,0024	174,61
	P(MmArArAmM)	0,0025	0,0021	0,0008	174,59
	$\overline{P(MrArArArA)}$	0,0351	0,0076	0,0015	174,56
	$\overline{P(MrArArAmA)}$	0,0130	0,0028	0,0005	174,59
	$\overline{P(MmArArArA)}$	0,0244	0,0053	0,0010	174,54
	$\overline{P(MmArArAmA)}$	0,0091	0,0020	0,0004	174,57
	P(ArArArArA)	0,0585	0,0033	0,0003	174,49
	$\overline{P(ArArArAmA)}$	0,0435	0,0024	0,0002	174,52
	P(AmArArAmA)	0,0081	0,0005	0,0000	174,55
$\overline{P(ArAmA)}$	$\overline{P(MrAmArArM)}$	0,0039	0,0033	0,0013	174,38
	$\overline{P(MrAmArAmM)}$	0,0027	0,0023	0,0009	174,36
	$\overline{P(MmAmArArM)}$	0,0027	0,0023	0,0009	174,38
	$\overline{P(MmAmArAmM)}$	0,0019	0,0016	0,0006	174,36
	$\overline{P(MrAmArArA)}$	0,0130	0,0028	0,0005	174,31
	$\overline{P(MrAmArAmA)}$	0,0048	0,0011	0,0002	174,34
	$\overline{P(MmAmArArA)}$	0,0091	0,0020	0,0004	174,31
	$\overline{P(MmAmArAmA)}$	0,0034	0,0007	0,0001	174,34
	$\overline{P(ArAmArArM)}$	0,0130	0,0028	0,0005	174,43
	$\overline{P(ArAmArAmM)}$	0,0091	0,0020	0,0004	174,41
	$\overline{P(AmAmArArM)}$	0,0048	0,0011	0,0002	174,34
	$\overline{P(AmAmArAmM)}$	0,0034	0,0007	0,0001	174,32
	$\overline{P(ArAmArArA)}$	0,0435	0,0024	0,0002	174,36
	$\overline{P(ArAmArAmA)}$	0,0162	0,0009	0,0001	174,39
	$\overline{P(AmAmArArA)}$	0,0162	0,0009	0,0001	174,27
	$\overline{P(AmAmArAmA)}$	0,0060	0,0003	0,0000	174,30
P(AmAmA)	P(MrAmAmArM)	0,0007	0,0006	0,0002	174,13
	$\overline{P(MrAmAmAmM)}$	0,0010	0,0009	0,0003	174,13
	P(MmAmAmAmM)	0,0004	0,0003	0,0001	174,13
	$\overline{P(MrAmAmArA)}$	0,0048	0,0011	0,0002	174,18
	$\overline{P(MrAmAmAmA)}$	0,0018	0,0004	0,0001	174,09

	$\overline{P(MmAmAmArA)}$	0,0034	0,0007	0,0001	174,18
	$\overline{P(MmAmAmAmA)}$	0,0013	0,0003	0,0001	174,09
	$P(ArAmAmArA)$	0,0081	0,0005	0,0000	174,23
	$\overline{P(ArAmAmAmA)}$	0,0060	0,0003	0,0000	174,14
	$P(AmAmAmAmA)$	0,0011	0,0001	0,0000	174,05
P(ArMrA)	$P(MrArMrArM)$	0,0013	0,0042	0,0033	174,42
	$\overline{P(MrArMrAmM)}$	0,0018	0,0058	0,0045	174,42
	$P(MmArMrAmM)$	0,0006	0,0020	0,0016	174,42
	$\overline{P(MrArMrArA)}$	0,0085	0,0072	0,0028	174,42
	$\overline{P(MrArMrAmA)}$	0,0032	0,0027	0,0010	174,42
	$\overline{P(MmArMrArA)}$	0,0059	0,0050	0,0019	174,42
	$\overline{P(MmArMrAmA)}$	0,0022	0,0019	0,0007	174,42
	$P(ArArMrArA)$	0,0142	0,0031	0,0006	174,42
	$\overline{P(ArArMrAmA)}$	0,0105	0,0023	0,0004	174,42
	$P(AmArMrAmA)$	0,0020	0,0004	0,0001	174,42
$\overline{P(ArMmA)}$	$\overline{P(MrAmMrArM)}$	0,0018	0,0058	0,0045	174,37
	$\overline{P(MrAmMrAmM)}$	0,0012	0,0040	0,0032	174,37
	$\overline{P(MmAmMrArM)}$	0,0012	0,0040	0,0032	174,37
	$\overline{P(MmAmMrAmM)}$	0,0009	0,0028	0,0022	174,37
	$\overline{P(MrAmMrArA)}$	0,0059	0,0050	0,0019	174,37
	$\overline{P(MrAmMrAmA)}$	0,0022	0,0019	0,0007	174,37
	$\overline{P(MmAmMrArA)}$	0,0041	0,0035	0,0013	174,37
	$\overline{P(MmAmMrAmA)}$	0,0015	0,0013	0,0005	174,37
	$\overline{P(ArAmMrArM)}$	0,0059	0,0050	0,0019	174,37
	$\overline{P(ArAmMrAmM)}$	0,0041	0,0035	0,0013	174,37
	$\overline{P(AmAmMrArM)}$	0,0022	0,0019	0,0007	174,37
	$\overline{P(AmAmMrAmM)}$	0,0015	0,0013	0,0005	174,37
	$\overline{P(ArAmMrArA)}$	0,0197	0,0043	0,0008	174,37
	$\overline{P(ArAmMrAmA)}$	0,0073	0,0016	0,0003	174,37
	$\overline{P(AmAmMrArA)}$	0,0073	0,0016	0,0003	174,37
	$\overline{P(AmAmMrAmA)}$	0,0027	0,0006	0,0001	174,37
	$P(MrAmMmArM)$	0,0006	0,0020	0,0016	174,32
	$\overline{P(MrAmMmAmM)}$	0,0009	0,0028	0,0022	174,32
	$P(MmAmMmAmM)$	0,0003	0,0010	0,0008	174,32
	$\overline{P(MrAmMmArA)}$	0,0041	0,0035	0,0013	174,32

P(AmMmA)	$\overline{P(MrAmMmA)}_A$	0,0015	0,0013	0,0005	174,32
	$\overline{P(MmAmmArA)}_A$	0,0028	0,0024	0,0009	174,32
	$\overline{P(MmAmmAmA)}_A$	0,0011	0,0009	0,0003	174,32
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0068	0,0015	0,0003	174,32
	$\overline{P(ArAmMmA)}_A$	0,0051	0,0011	0,0002	174,32
	$\overline{P(AmAmmAmA)}_A$	0,0009	0,0002	0,0000	174,32
$\overline{P(ArArM)}$	$\overline{P(MrMrArArM)}_A$	0,0042	0,0137	0,0107	174,74
	$\overline{P(MrMrArAmM)}_A$	0,0029	0,0095	0,0075	174,72
	$\overline{P(MmMrArArM)}_A$	0,0012	0,0038	0,0030	174,78
	$\overline{P(MmMrArAmM)}_A$	0,0008	0,0026	0,0021	174,76
	$\overline{P(MrMrArArA)}_A$	0,0139	0,0118	0,0046	174,67
	$\overline{P(MrMrArAmA)}_A$	0,0052	0,0044	0,0017	174,70
	$\overline{P(MmMrArArA)}_A$	0,0039	0,0033	0,0013	174,71
	$\overline{P(MmMrArAmA)}_A$	0,0014	0,0012	0,0005	174,74
	$\overline{P(ArMrArArM)}_A$	0,0085	0,0072	0,0028	174,78
	$\overline{P(ArMrArAmM)}_A$	0,0059	0,0050	0,0019	174,76
	$\overline{P(AmMrArArM)}_A$	0,0059	0,0050	0,0019	174,74
	$\overline{P(AmMrArAmM)}_A$	0,0041	0,0035	0,0013	174,72
	$\overline{P(ArMrArArA)}_A$	0,0284	0,0062	0,0012	174,71
	$\overline{P(ArMrArAmA)}_A$	0,0105	0,0023	0,0004	174,74
	$\overline{P(AmMrArArA)}_A$	0,0197	0,0043	0,0008	174,67
	$\overline{P(AmMrArAmA)}_A$	0,0073	0,0016	0,0003	174,70
$\overline{P(ArAmM)}$	$\overline{P(MrMrAmArM)}_A$	0,0016	0,0051	0,0040	175,57
	$\overline{P(MrMrAmAmM)}_A$	0,0011	0,0035	0,0028	175,55
	$\overline{P(MmMrAmArM)}_A$	0,0004	0,0014	0,0011	175,57
	$\overline{P(MmMrAmAmM)}_A$	0,0003	0,0010	0,0008	175,55
	$\overline{P(MrMrAmArA)}_A$	0,0052	0,0044	0,0017	175,50
	$\overline{P(MrMrAmAmA)}_A$	0,0019	0,0016	0,0006	175,53
	$\overline{P(MmMrAmArA)}_A$	0,0014	0,0012	0,0005	175,50
	$\overline{P(MmMrAmAmA)}_A$	0,0005	0,0005	0,0002	175,53
	$\overline{P(ArMrAmArM)}_A$	0,0032	0,0027	0,0010	175,55
	$\overline{P(ArMrAmAmM)}_A$	0,0022	0,0019	0,0007	175,53
	$\overline{P(AmMrAmArM)}_A$	0,0022	0,0019	0,0007	175,55
	$\overline{P(AmMrAmAmM)}_A$	0,0015	0,0013	0,0005	175,53
	$\overline{P(ArMrAmArA)}_A$	0,0105	0,0023	0,0004	175,48

	$\overline{P(ArMrAmAmA)}$	0,0039	0,0009	0,0002	175,51
	$\overline{P(AmMrAmArA)}$	0,0073	0,0016	0,0003	175,48
	$\overline{P(AmMrAmAmA)}$	0,0027	0,0006	0,0001	175,51
$\overline{P(AmArM)}$	$\overline{P(MrMmArArM)}$	0,0029	0,0095	0,0075	175,57
	$\overline{P(MrMmArAmM)}$	0,0020	0,0066	0,0052	175,55
	$\overline{P(MmMmArArM)}$	0,0008	0,0026	0,0021	175,57
	$\overline{P(MmMmArAmM)}$	0,0006	0,0018	0,0014	175,55
	$\overline{P(MrMmArArA)}$	0,0097	0,0082	0,0032	175,50
	$\overline{P(MrMmArAmA)}$	0,0036	0,0030	0,0012	175,53
	$\overline{P(MmMmArArA)}$	0,0027	0,0023	0,0009	175,50
	$\overline{P(MmMmArAmA)}$	0,0010	0,0008	0,0003	175,53
	$\overline{P(ArMmArArM)}$	0,0059	0,0050	0,0019	175,55
	$\overline{P(ArMmArAmM)}$	0,0041	0,0035	0,0013	175,53
	$\overline{P(AmMmArArM)}$	0,0041	0,0035	0,0013	175,55
	$\overline{P(AmMmArAmM)}$	0,0028	0,0024	0,0009	175,53
	$\overline{P(ArMmArArA)}$	0,0197	0,0043	0,0008	175,48
	$\overline{P(ArMmArAmA)}$	0,0073	0,0016	0,0003	175,51
	$\overline{P(AmMmArArA)}$	0,0137	0,0030	0,0006	175,48
	$\overline{P(AmMmArAmA)}$	0,0051	0,0011	0,0002	175,51
$\overline{P(AmAmM)}$	$\overline{P(MrMmAmArM)}$	0,0011	0,0035	0,0028	175,32
	$\overline{P(MrMmAmAmM)}$	0,0007	0,0025	0,0019	175,32
	$\overline{P(MmMmAmArM)}$	0,0003	0,0010	0,0008	175,32
	$\overline{P(MmMmAmAmM)}$	0,0002	0,0007	0,0005	175,32
	$\overline{P(MrMmAmArA)}$	0,0036	0,0030	0,0012	175,37
	$\overline{P(MrMmAmAmA)}$	0,0013	0,0011	0,0004	175,28
	$\overline{P(MmMmAmArA)}$	0,0010	0,0008	0,0003	175,37
	$\overline{P(MmMmAmAmA)}$	0,0004	0,0003	0,0001	175,28
	$\overline{P(ArMmAmArM)}$	0,0022	0,0019	0,0007	175,30
	$\overline{P(ArMmAmAmM)}$	0,0015	0,0013	0,0005	175,30
	$\overline{P(AmMmAmArM)}$	0,0015	0,0013	0,0005	175,30
	$\overline{P(AmMmAmAmM)}$	0,0011	0,0009	0,0003	175,30
	$\overline{P(ArMmAmArA)}$	0,0073	0,0016	0,0003	175,35
	$\overline{P(ArMmAmAmA)}$	0,0027	0,0006	0,0001	175,26
	$\overline{P(AmMmAmArA)}$	0,0051	0,0011	0,0002	175,35
	$\overline{P(AmMmAmAmA)}$	0,0019	0,0004	0,0001	175,26

$\overline{P(MrMrA)}$	$\overline{P(MrMrMrArM)}$	0,0017	0,0212	0,0335	175,79
	$\overline{P(MrMrMrAmM)}$	0,0012	0,0148	0,0233	175,79
	$\overline{P(MmMrMrArM)}$	0,0005	0,0059	0,0093	175,81
	$\overline{P(MmMrMrAmM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,81
	$\overline{P(MrMrMrArA)}$	0,0055	0,0182	0,0143	175,79
	$\overline{P(MrMrMrAmA)}$	0,0021	0,0068	0,0053	175,79
	$\overline{P(MmMrMrArA)}$	0,0015	0,0050	0,0039	175,81
	$\overline{P(MmMrMrAmA)}$	0,0006	0,0019	0,0015	175,81
	$\overline{P(ArMrMrArM)}$	0,0034	0,0111	0,0087	175,83
	$\overline{P(ArMrMrAmM)}$	0,0023	0,0077	0,0060	175,83
	$\overline{P(AmMrMrArM)}$	0,0023	0,0077	0,0060	175,97
	$\overline{P(AmMrMrAmM)}$	0,0016	0,0054	0,0042	175,97
	$\overline{P(ArMrMrArA)}$	0,0113	0,0095	0,0037	175,83
	$\overline{P(ArMrMrAmA)}$	0,0042	0,0035	0,0014	175,83
	$\overline{P(AmMrMrArA)}$	0,0078	0,0066	0,0026	175,97
	$\overline{P(AmMrMrAmA)}$	0,0029	0,0025	0,0010	175,97
$\overline{P(MrMmA)}$	$\overline{P(MrMrMmArM)}$	0,0012	0,0148	0,0233	175,74
	$\overline{P(MrMrMmAmM)}$	0,0008	0,0103	0,0162	175,74
	$\overline{P(MmMrMmArM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,76
	$\overline{P(MmMrMmAmM)}$	0,0002	0,0028	0,0045	175,76
	$\overline{P(MrMrMmArA)}$	0,0038	0,0127	0,0099	175,74
	$\overline{P(MrMrMmAmA)}$	0,0014	0,0047	0,0037	175,74
	$\overline{P(MmMrMmArA)}$	0,0011	0,0035	0,0027	175,76
	$\overline{P(MmMrMmAmA)}$	0,0004	0,0013	0,0010	175,76
	$\overline{P(ArMrMmArM)}$	0,0023	0,0077	0,0060	175,78
	$\overline{P(ArMrMmAmM)}$	0,0016	0,0054	0,0042	175,78
	$\overline{P(AmMrMmArM)}$	0,0016	0,0054	0,0042	175,92
	$\overline{P(AmMrMmAmM)}$	0,0011	0,0037	0,0029	175,92
	$\overline{P(ArMrMmArA)}$	0,0078	0,0066	0,0026	175,78
	$\overline{P(ArMrMmAmA)}$	0,0029	0,0025	0,0010	175,78
	$\overline{P(AmMrMmArA)}$	0,0054	0,0046	0,0018	175,92
	$\overline{P(AmMrMmAmA)}$	0,0020	0,0017	0,0007	175,92
	$\overline{P(MrMmMrArM)}$	0,0005	0,0059	0,0093	175,28
	$\overline{P(MrMmMrAmM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,28
	$\overline{P(MmMmMrArM)}$	0,0001	0,0016	0,0026	175,28

$\overline{P(MmMrA)}$	$\overline{P(MmMmMrAmM)}$	0,0001	0,0011	0,0018	175,28
	$\overline{P(MrMmMrArA)}$	0,0015	0,0050	0,0039	175,28
	$\overline{P(MrMmMrAmA)}$	0,0006	0,0019	0,0015	175,28
	$\overline{P(MmMmMrArA)}$	0,0004	0,0014	0,0011	175,28
	$\overline{P(MmMmMrAmA)}$	0,0002	0,0005	0,0004	175,28
	$\overline{P(ArMmMrArM)}$	0,0009	0,0031	0,0024	175,39
	$\overline{P(ArMmMrAmM)}$	0,0006	0,0021	0,0017	175,39
	$\overline{P(AmMmMrArM)}$	0,0006	0,0021	0,0017	175,19
	$\overline{P(AmMmMrAmM)}$	0,0005	0,0015	0,0012	175,19
	$\overline{P(ArMmMrArA)}$	0,0031	0,0026	0,0010	175,39
	$\overline{P(ArMmMrAmA)}$	0,0012	0,0010	0,0004	175,39
	$\overline{P(AmMmMrArA)}$	0,0022	0,0018	0,0007	175,19
	$\overline{P(AmMmMrAmA)}$	0,0008	0,0007	0,0003	175,19
$\overline{P(MmMmA)}$	$\overline{P(MrMmMmArM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,23
	$\overline{P(MrMmMmAmM)}$	0,0002	0,0028	0,0045	175,23
	$\overline{P(MmMmMmArM)}$	0,0001	0,0011	0,0018	175,23
	$\overline{P(MmMmMmAmM)}$	0,0001	0,0008	0,0012	175,23
	$\overline{P(MrMmMmArA)}$	0,0011	0,0035	0,0027	175,23
	$\overline{P(MrMmMmAmA)}$	0,0004	0,0013	0,0010	175,23
	$\overline{P(MmMmMmArA)}$	0,0003	0,0010	0,0008	175,23
	$\overline{P(MmMmMmAmA)}$	0,0001	0,0004	0,0003	175,23
	$\overline{P(ArMmMmArM)}$	0,0006	0,0021	0,0017	175,34
	$\overline{P(ArMmMmAmM)}$	0,0005	0,0015	0,0012	175,34
	$\overline{P(AmMmMmArM)}$	0,0005	0,0015	0,0012	175,14
	$\overline{P(AmMmMmAmM)}$	0,0003	0,0010	0,0008	175,14
	$\overline{P(ArMmMmArA)}$	0,0022	0,0018	0,0007	175,34
	$\overline{P(ArMmMmAmA)}$	0,0008	0,0007	0,0003	175,34
	$\overline{P(AmMmMmArA)}$	0,0015	0,0013	0,0005	175,14
	$\overline{P(AmMmMmAmA)}$	0,0006	0,0005	0,0002	175,14
$P(MrArM)$	$\overline{P(MrMrArMrM)}$	0,0008	0,0106	0,0168	174,85
	$\overline{P(MrMrArMmM)}$	0,0005	0,0059	0,0093	174,89
	$\overline{P(MmMrArMmM)}$	0,0001	0,0008	0,0013	174,93
	$\overline{P(MrMrArMrA)}$	0,0034	0,0111	0,0087	174,89
	$\overline{P(MrMrArMmA)}$	0,0023	0,0077	0,0060	174,85
	$\overline{P(MmMrArMrA)}$	0,0009	0,0031	0,0024	174,93

	$\overline{P(MmMrArMmA)}$	0,0006	0,0021	0,0017	174,89
	$\overline{P(ArMrArMrA)}$	0,0034	0,0029	0,0011	174,93
	$\overline{P(ArMrArMmA)}$	0,0048	0,0040	0,0016	174,89
	$\overline{P(AmMrArMmA)}$	0,0017	0,0014	0,0005	174,85
$\overline{P(MrAmM)}$	$\overline{P(MrMmA rMrM)}$	0,0012	0,0148	0,0233	175,68
	$\overline{P(MrMmA rMmM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,72
	$\overline{P(MmMmA rMrM)}$	0,0003	0,0041	0,0064	175,68
	$\overline{P(MmMmA rMmM)}$	0,0001	0,0011	0,0018	175,72
	$\overline{P(MrMmA rMrA)}$	0,0023	0,0077	0,0060	175,72
	$\overline{P(MrMmA rMmA)}$	0,0016	0,0054	0,0042	175,68
	$\overline{P(MmMmA rMrA)}$	0,0006	0,0021	0,0017	175,72
	$\overline{P(MmMmA rMmA)}$	0,0005	0,0015	0,0012	175,68
	$\overline{P(ArMmA rMrM)}$	0,0023	0,0077	0,0060	175,66
	$\overline{P(ArMmA rMmM)}$	0,0006	0,0021	0,0017	175,70
	$\overline{P(AmMmA rMrM)}$	0,0016	0,0054	0,0042	175,66
	$\overline{P(AmMmA rMmM)}$	0,0005	0,0015	0,0012	175,70
	$\overline{P(ArMmA rMrA)}$	0,0048	0,0040	0,0016	175,70
	$\overline{P(ArMmA rMmA)}$	0,0033	0,0028	0,0011	175,66
	$\overline{P(AmMmA rMrA)}$	0,0033	0,0028	0,0011	175,70
	$\overline{P(AmMmA rMmA)}$	0,0023	0,0020	0,0008	175,66
$\overline{P(MmAmM)}$	$\overline{P(MrMmA mMrM)}$	0,0004	0,0051	0,0081	176,51
	$\overline{P(MrMmA mMmM)}$	0,0002	0,0028	0,0045	176,51
	$\overline{P(MmMmA mMmM)}$	0,0000	0,0004	0,0006	176,51
	$\overline{P(MrMmA mMrA)}$	0,0016	0,0054	0,0042	176,49
	$\overline{P(MrMmA mMmA)}$	0,0011	0,0037	0,0029	176,49
	$\overline{P(MmMmA mMrA)}$	0,0005	0,0015	0,0012	176,49
	$\overline{P(MmMmA mMmA)}$	0,0003	0,0010	0,0008	176,49
	$\overline{P(ArMmA mMrA)}$	0,0017	0,0014	0,0005	176,47
	$\overline{P(ArMmA mMmA)}$	0,0023	0,0020	0,0008	176,47
	$\overline{P(AmMmA mMmA)}$	0,0008	0,0007	0,0003	176,47
$\overline{P(MrMrM)}$	$\overline{P(MrMrM rMrM)}$	0,0005	0,0269	0,0859	177,16
	$\overline{P(MrMrM rMmM)}$	0,0003	0,0149	0,0475	177,18
	$\overline{P(MmMrM rMmM)}$	0,0000	0,0021	0,0066	177,20
	$\overline{P(MrMrM rMrA)}$	0,0022	0,0282	0,0445	177,20
	$\overline{P(MrMrM rMmA)}$	0,0015	0,0196	0,0309	177,34

	$\overline{P(MmMrMrMrA)}$	0,0006	0,0078	0,0123	177,22
	$\overline{P(MmMrMrMmA)}$	0,0004	0,0054	0,0085	177,36
	$\overline{P(ArMrMrMrA)}$	0,0022	0,0074	0,0058	177,24
	$\overline{P(ArMrMrMmA)}$	0,0031	0,0103	0,0080	177,38
	$\overline{P(AmMrMrMmA)}$	0,0011	0,0036	0,0028	177,52
$\overline{P(MrMmM)}$	$\overline{P(MrMmMrMrM)}$	0,0003	0,0149	0,0475	176,65
	$\overline{P(MrMmMrMmM)}$	0,0001	0,0041	0,0131	176,67
	$\overline{P(MmMmMrMrM)}$	0,0001	0,0041	0,0131	176,65
	$\overline{P(MmMmMrMmM)}$	0,0000	0,0011	0,0036	176,67
	$\overline{P(MrMmMrMrA)}$	0,0006	0,0078	0,0123	176,69
	$\overline{P(MrMmMrMmA)}$	0,0004	0,0054	0,0085	176,83
	$\overline{P(MmMmMrMrA)}$	0,0002	0,0022	0,0034	176,69
	$\overline{P(MmMmMrMmA)}$	0,0001	0,0015	0,0024	176,83
	$\overline{P(ArMmMrMrM)}$	0,0006	0,0078	0,0123	176,76
	$\overline{P(ArMmMrMmM)}$	0,0002	0,0022	0,0034	176,78
	$\overline{P(AmMmMrMrM)}$	0,0004	0,0054	0,0085	176,56
	$\overline{P(AmMmMrMmM)}$	0,0001	0,0015	0,0024	176,58
	$\overline{P(ArMmMrMrA)}$	0,0012	0,0041	0,0032	176,80
	$\overline{P(ArMmMrMmA)}$	0,0009	0,0028	0,0022	176,94
	$\overline{P(AmMmMrMrA)}$	0,0009	0,0028	0,0022	176,60
	$\overline{P(AmMmMrMmA)}$	0,0006	0,0020	0,0015	176,74
$\overline{P(MmMmM)}$	-	0,0009	0,0096	0,0193	176,22

VIII. Dorobek naukowy

Wykaz publikacji

1. M. Siołek, M. Matlengiewicz, N. Henzel, Sequence Distribution of PMMA-iBuA Copolymer by Incremental Calculation of ^{13}C NMR Spectra, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, DOI:10.1080/1023666X.2016.1101659, w druku
2. M. Siołek, M. Pasich, N. Henzel, M. Matlengiewicz, "Incremental calculation of sequence distribution of isotactic poly(isobutyl acrylate) and poly(*sec*-butyl acrylate)", *Przetwórstwo Tworzyw*, 2, 161-165, 2015
3. M. Pasich, M. Siołek, N. Henzel, M. Matlengiewicz, "Distribution of configurational sequences in poly(*n*-butyl methacrylate) by ^{13}C NMR spectroscopy", *Przetwórstwo Tworzyw*, 6(162), 555—561, 2014
4. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "Reactivity ratios of butyl acrylates in radical copolymerization with methacrylates", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 19, 222–233, 2014
5. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "NMR Study of microstructure of *tert*-butyl methacrylate homopolymer", *Farby i Lakiery* 2/2013, marzec-kwiecień 2013, ISSN 1230-3321.

Publikacje pokonferencyjne

1. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "NMR Study of Microstructure of *tert*-Butyl Methacrylate Homopolymer", 10th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT'12, 9-11 October 2012, Sosnowiec., Conference Papers, pages 514-17, Paper no. 37, (ISBN 978-83-63555-02-3).
2. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Inkrementalne obliczenia rozkładu sekwencji poli(akrylanu izobutyli)", *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2013*, Wydawnictwo TEMPO s.c., (2013), 455-460, ISBN 978-83-86520-19-0.
3. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "Analysis of Beta-CH₂ in ^{13}C NMR Spectra to Determine Microstructure of Poly(Butyl Acrylates)", 10th International Conference: Advances in Plastics Technology, APT'13, 8-10 October 2013, Sosnowiec Conference Papers, pages 710-16, Paper no. 54 (ISBN 978-83-63555-23-8).
4. M. Siołek, M. Matlengiewicz, M. Pasich, N. Henzel, "Sequence Distribution of Isotactic Poly(isobutyl acrylate) and Poly(*sec*-butyl acrylate) by Incremental Calculation", 11th International Conference: Advances in Coatings Technology,

- ACT'14, 21-23 October 2014, Sosnowiec , Conference Papers, pages 625-629, Paper no. 48 (ISBN 978-83-63555-36-8).
5. M. Pasich, M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, "NMR Study of Microstructure of *n*-Butyl Methacrylate Homopolymer", 11th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT'14, 21-23 October 2014, Sosnowiec , Conference Papers, pages 614-623, Paper no. 47 (ISBN 978-83-63555-36-8).
 6. M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, „Analiza Mikrostrukturalna Poli(metakrylanu *tert*-butylu-*ko*-akrylanu izobutylu) na podstawie obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR”, Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2015, Wydawnictwo TEMPO s.c., (2015), 421-430, ISBN 978-83-86-520-22-0.
 7. M. Siołek, M. Matlengiewicz, M. Pasich, N.Henzel, "The Increase of Syndiotactic Structure in Polymer Chain Influenced by Polymerization Conditions", 11th International Conference: Advances in Plastics Technology, APT'15, 13-15 October 2015, Sosnowiec Conference Papers, pages 739-744, Paper no. 45 (ISBN 978-83-63555-47-4).
 8. M. Pasich, M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, "Comparison of the microstructure of P*n*PrA and PiPrA poly(propyl acrylates) based on the analysis of β -methylene carbon signal in the ^{13}C NMR spectra", 11th International Conference: Advances in Plastics Technology, APT'15, 13-15 October 2015, Sosnowiec Conference Papers, pages 739-744, Paper no. 44 (ISBN 978-83-63555-47-4).

Wykaz prezentacji konferencyjnych

Komunikaty ustne

1. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Badania mikrostrukturalne wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR”, I Konferencja Generacja Synthos, Wisła, 14-15.06.2012.
2. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "NMR study of microstructure of *tert*-butyl methacrylate homopolymer", Advances in Coatings Technology ACT'12, Sosnowiec, 09 – 11.10.2012
3. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Zastosowanie spektroskopii NMR do analizy mikrostruktury wybranych kopolimerów akrylowych. Analiza homopolimerów”, II Konferencja Generacja Synthos, Oświęcim, 13-14.12.2012.

4. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Zastosowanie spektroskopii NMR do analizy mikrostruktury wybranych kopolimerów akrylowych. Homopolimery i kopolimery akrylanów butylu”, III Konferencja Generacja Synthos, Ustroń, 10-11.06.2013.
5. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do badań mikrostruktury poli(akrylanu *sec*-butylu)”, 56 zjazd PTChem i SITPChem, Siedlce, 16-20.09.2013.
6. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Inkrementalne obliczenia rozkładu sekwencji poli(akrylanu izobutylu)”, XXI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów MODPOL, Kudowa Zdrój, 18-20.09.2013.
7. M. Siołek, M. Matlengiewicz, “Analysis of $\beta\text{-CH}_2$ signals in ^{13}C NMR Spectra to Determine Microstructure of Poly(Butyl Acrylates)”, Advances in Plastics Technology, APT’13, Sosnowiec, 8-10.10.2013.
8. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanem metylu i *tert*-butylu”, IV Konferencja Generacja Synthos, Oświęcim, 23.04.2014
9. M. Siołek, M. Matlengiewicz, M. Pasich, N.Henzel, “Sequence Distribution of Isotactic Poly(isobutyl acrylate) and Poly(*sec*-butyl acrylate) by Incremental Calculation”, Advances in Coatings Technology, ACT’14, Sosnowiec 21-23.10.2014
10. M. Pasich, M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, “NMR Study of Microstructure of *n*-Butyl Methacrylate Homopolymer”, Advances in Coatings Technology, ACT’14, Sosnowiec 21-23.10.2014
11. M. Siołek, M. Matlengiewicz, “NMR study of microstructure of copolymers of various butyl acrylates with methyl methacrylate and *tert*-butyl methacrylate”, V Konferencja Generacja Synthos, Zakopane, 20-21.11.2014
12. M. Siołek, M. Matlengiewicz, “NMR study of microstructure of copolymers of various butyl acrylates with methyl methacrylate and *tert*-butyl methacrylate”, VI Konferencja Generacja Synthos, Wieliczka, 11-12.06.2015
13. M. Siołek, M. Matlengiewicz, M. Pasich, N.Henzel, “The Increase of Syndiotactic Structure in Polymer Chain Influenced by Polymerization Conditions”, Advances in Plastics Technology, APT’15, Sosnowiec, 13-15.11.2015
14. M. Pasich, M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, “Comparison of the microstructure of *PnPrA* and *PiPrA* poly(propyl acrylates) based on the analysis of β -methylene carbon signal in the ^{13}C NMR spectra”, APT’15, Sosnowiec, 13-15.11.2015

15. M. Siołek, M. Matlengiewicz, "NMR study of microstructure of copolymers of various butyl acrylates with methyl methacrylate and *tert*-butyl methacrylate", VII Konferencja Generacja Synthos, Szczyrk, 26-27.11.2015

Postery

1. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Badania mikrostruktury kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanami butylu za pomocą spektroskopii NMR. Badania wstępne mikrostruktury homopolimeru akrylanu izobutylu”, 55 zjazd PTChem i SITPChem, Białystok, 16-20.09.2012
2. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Wyznaczenie współczynników reaktywności metakrylanu metylu i akrylanu izobutylu w reakcji kopolimeryzacji rodnikowej w roztworze”, Pomiędzy naukami, zjazd fizyków i chemików, II Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, Chorzów, 27.09.2013.
3. M. Siołek, M. Matlengiewicz, „Analiza Mikrostrukturalna Poli(metakrylanu *tert*-butylu-ko-akrylanu izobutylu) podstawie obszaru karbonylowego na widm ^{13}C NMR”, Modyfikacja Polimerów, Kudowa Zdrój, 21-23.09.2015
4. M. Pasich, M. Siołek, M. Matlengiewicz, N.Henzel, „Charakterystyka mikrostruktury homopolimerów akrylanu *n*-propylu i akrylanu izopropylu na podstawie analizy sygnału karbonylowego widm ^{13}C NMR”, Modyfikacja Polimerów, Kudowa Zdrój, 21-23.09.2015

IX. Literatura

- ¹ Hyla I., "Tworzywa Sztuczne. Własności-Przetwórstwo-Zastosowanie", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Wydanie II, Gliwice, 2000
- ² Slone R. V., "Methacrylic Ester Polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Published Online, 2001
- ³ Pal P. "Jute-Plastics Composites for the Building Industry", Pop. Plast. 31(4), 22, 1986
- ⁴ Mathur R. C., "Alternating copolymerization of donor-acceptor monomers", Pop. Plast., 26, 5, 1981
- ⁵ Hermann R., "Performance of materials for aircraft fuselage windows", Mater. Des., 9, 339, 1988
- ⁶ Meisters M., Concepts and trends in polymer fire testing, Mod. Plast., 52, 76, 1975
- ⁷ Montheard J. P., Chatzopoulos M., Chappard D., 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields. J. Macromol. Sci., Macromol. Rev. 32, 1, 1992
- ⁸ C. Emslie, "Review Polymer Optical Fibers", J. Mater. Sci., 23, 2281, 1988
- ⁹ Thackeray J. W., Nassar R. A., "Novel polymers and photoresist compositions", U.S. Patent, Rohm and Haas Electronic Materials LLC, 2008
- ¹⁰ Kopko R. J., Stambaugh R. L., "Fuels and Lubricants Meetings", Houston, Tex., June 3–5, 1975, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, Pa. SAE Paper 750693.
- ¹¹ Thiabault J. C., Sperry P. R., Schaller E. J., "Water-Soluble Polymers", American Chemical Society, 375, Washington, D.C., 1986
- ¹² Lawrence J. R., Resin Review, Rohm and Haas Co., 6, 12, 1956
- ¹³ Silverstein M. S., "PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers", Prog. Polym. Sci., 39, 199, 2014
- ¹⁴ Lendlein A., Schmidt A. M., Langer R., "AB-polymer networks based on oligo (ϵ -caprolactone) segments showing shape-memory properties", Proc. Natl. Acad. Sci., 98, 842, 2001
- ¹⁵ Sari A., Bilgin C., "Micro/nanoencapsulated n-nonadecane with poly(methyl methacrylate) shell for thermal energy storage", Energy Convers. Manage., 86, 614, 2014
- ¹⁶ Koenig J.L. "Spectroscopy of Polymers"; American Chemical Society, Washington 1992

- ¹⁷ Florjańczyk Z., Penczek S. (red.) praca zbiorowa „Chemia polimerów” tom I; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001
- ¹⁸ Rigo, A.; Palma, G., Talamini G., “Investigation on Branching of Polyvinylchloride”, *Macromol. Chem.*, 153, 219, 1972
- ¹⁹ Matlengiewicz M. “Microstructure Analysis of Acrylate-Methacrylate Copolymers by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”; *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (editor), S1, 725, Chichester, UK: John Wiley & Sons 2010
- ²⁰ Tonelli A.E. “NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection”, VCH, New York 1989
- ²¹ Bovey F.A., Mirau P.A. “NMR of Polymers”; Academic Press; San Diego, 1996
- ²² Bovey F. A., Tiers G. V. D., “Polymer NSR spectroscopy. III. The rates of the propagation steps in the isotactic and syndiotactic polymerization of methyl methacrylate”, *J. Polym. Sci.*, 1960, vol. 44, 173
- ²³ Zieliński, W.; Rajca, A., „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”; WNT: Warszawa, 1995
- ²⁴ Koeckelberghs G., Vangheluwe M., “Regioregularity in Poly(3-alkoxythiophene)s: Effects on the Faraday Rotation and Polymerization Mechanism”, *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 1920, 2006
- ²⁵ Santee, E. R.; Mochel, V. D.; Morton, “300 MHz Proton NMR of polybutadiene: measurement of α -trans isomeric content”, *M. J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed.*, 11, 449, 1973
- ²⁶ McMurry J., „Chemia Organiczna”, Część 3, Rozdział 13, WNT: Warszawa, 2005
- ²⁷ Bovey, F. A.; Jelinski, L. W., “Chain structure and conformation of macromolecules”, Academic Press: New York, 1982
- ²⁸ Randall, J. C., “Polymer sequence determination carbon-13 NMR method”, Academic Press: New York, 1977
- ²⁹ Eliel, E. L.; Wilen, S. H., “Stereochemistry”, John Wiley & Sons: New York, 1987
- ³⁰ Monroy-Barreto M., Esturau-Escofet N., Briseno-Teran M., Perez-Vazquez M. d. C. “Microstructural Characterization and Thermal Analysis of Block Copolymer Methyl Methacrylate and *n*-Butyl Acrylate”; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 17, 515, 2012
- ³¹ Suchoparek M., Spevacek J. “Characterization of the Stereochemical Structure of Poly(*tert* butyl acrylate) by One- and Two Dimensional NMR Spectroscopy”; *Macromolecules*, 26, 102, 1993

- ³² Brar A.S., Hooda S., Kumar Goyal A. "Microstructure determination of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy"; J. Mol. Struct., 828, 25, 2007
- ³³ Brar A.S., Gurmeet S., Shankar R. "Analysis of the β -methylene carbon-13 NMR chemical shifts: from vinylidene chloride copolymers to a general analysis of polymers"; Eur. Polym. J., 41, 747, 2005
- ³⁴ Quinting, G.R., Cai R. "High-Resolution NMR Analysis of the Tacticity of Poly(*n*-butyl methacrylate)"; *Macromolecules*, 27, 6301, 1994
- ³⁵ Suchoparek M., Spevacek J., Al-Alawi S. "Characterization of the stereochemical structure of poly(acrylic acid) by one- and two-dimensional ^{13}C - ^1H nuclear magnetic resonance spectra"; *Polymer*, 36 (21), 4125, 1995
- ³⁶ Deng H., Soga K. "Isotactic Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate with Chiral Zirconocene"; *Macromolecules*, 29, 1847, 1996
- ³⁷ Ma Q., Wooley K. L. "The Preparation of *t*-Butyl Acrylate, Methyl Acrylate, and Styrene Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization: Precursors to Amphiphilic and Hydrophilic Block Copolymers and Conversion to Complex Nanostructured Materials"; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 38, 4805, 2000
- ³⁸ Kim Y., Harwood J. "Analysis of sequence distribution in methyl methacrylate-methyl acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy"; *Polymer*, 43, 3229, 2002
- ³⁹ Dhal P.K., Babu G.N., Nanda R.K. "Microstructure Elucidation of Glycidyl Methacrylate-Alkyl Acrylate Copolymers by ^{13}C NMR Spectroscopy"; *Macromolecules*, 17, 1131, 1984
- ⁴⁰ Pasich M. "Badania mikrostruktury kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanami metylu i propylu przy użyciu spektroskopii NMR", rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, 2012
- ⁴¹ Bujak P. „Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR”; rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, 2008
- ⁴² Tonelli A. E., "Failure of the γ -Gauche Effect Method To Predict the Stereosequence-Dependent ^{13}C NMR Spectrum of the Disubstituted Vinyl Polymer Atactic Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, 24, 3065, 1991
- ⁴³ Brar A.S., Sukhdeep K., 'Microstructure Determination of Methyl Methacrylate and *n*-Butyl Acrylate Copolymers Synthesized by ATRP with 2D NMR Spectroscopy', J. Polym. Sci. A, 43, 1100, 2005
- ⁴⁴ Cheng H. N., Bennett M. A., "General Analysis of the Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Vinyl Copolymers by the Spectral Simulation Approach", *Anal. Chem.*, 56, 2320, 1984.

- ⁴⁵ Nguyen G., Nicole D., Swistek M., Matlengiewicz M., Wiegert B., "Sequence Distribution of the Methyl Methacrylate Ethyl Acrylate Copolymer by ^{13}C NMR Spectroscopy", *Polymer*, 38(14), 3455, 1997
- ⁴⁶ Nguyen G., Matlengiewicz M., Nicole D., "Incremental method for determination of sequence distribution of poly(methyl methacrylate) by ^{13}C NMR spectroscopy", *Analisis*, 27, 847, 1999
- ⁴⁷ Pasich M., Henzel N., Matlengiewicz M., "Sequence distribution of poly(methyl acrylate) by incremental calculation", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 18 (2), 105, 2013
- ⁴⁸ Bujak P. Henzel N. Matlengiewicz M, "Incremental Calculation of Sequence Distribution of Poly(Butyl Acrylate)", *Int. J. Polymer Anal. Char.* 12, 95, 2007
- ⁴⁹ Bujak P. Henzel N. Matlengiewicz M., "Microstructure Study of Poly(*tert*-butyl acrylate) by ^{13}C NMR Spectroscopy", *Int. J. Polymer Anal. Char.* 12, 431, 2007
- ⁵⁰ Ferguson R.C., „A Computer Program for Simulating Many-Spin NMR Spectra”, *J. Magn. Reson.* 12,296, 1973
- ⁵¹ Ober C.K., "Polymer Tacticity in Simulated NMR Spectra", *J. Chem. Ed.*, 66, 645, 1969
- ⁵² Hummel D.O., "Polymer Spectroscopy"; Verlag Chemie, Weinheim 1974
- ⁵³ Bovey F.A., Mirau P.A. "NMR of Polymers"; Academic Press; San Diego 1996,
- ⁵⁴ Matlengiewicz M. „Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do charakteryzowania wieloskładnikowych mieszanin petro- i karbochemicznych oraz mikrostruktury polimerów akrylowych”; Wydawnictwo Fundacji im. Wojciecha Świątosławskiego, Gliwice 1997
- ⁵⁵ Rabek J. F. „Współczesna wiedza o polimerach” PWN 2008
- ⁵⁶ Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. "Handbook of Radical Polymerisation", John Wiley and Sons, Inc. New York 2002
- ⁵⁷ Fernandez-Martin F., Fernandez-Pierola I., Horta A., "Glass Transition Temperature and Heat Capacity of Heterotacticlike PMMA", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19,1353, 1981
- ⁵⁸ Degirmenci I., Noble B. B., Lin C. Y., Coote M. L., „The Mechanism of Stereoregulation in Free-Radical Polymerization of Bulky Methacrylates”, Rozdział 2 w *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, Matyjaszewski, K., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 2012
- ⁵⁹ Satoh, K.; Kamigaito, „Stereospecific Living Radical Polymerization: Dual Control of Chain Length and Tacticity for Precision Polymer Synthesis”, *M. Chem. Rev.*, 109, 5120, 2009

- ⁶⁰ Moad G., Solomon D. H., Spurling T. H., Johns S. R., Willing R. I., "Tacticity of Poly(Methyl Methacrylate). Evidence for a Penultimate Group Effect in Free-Radical Polymerization" *Aust. J. Chem.*, 39(1), 43, 1986
- ⁶¹ Hatada K., Kitayama T., Ute K., „Stereoregular polymerization of α -substituted acrylates", *Prog. Polym. Sci.*, 13, 189, 1988
- ⁶² C.S. Chern, „Principles and Applications of Emulsion Polymerization", John Wiley and Sons, Inc.: New Jersey, 2008
- ⁶³ Hoffman F., Delbrück K., "Process for manufacturing artificial rubber", German Patent 250690, Bayer A.G, 1909
- ⁶⁴ Bovey F.A, Kolthoff I.M, Medalia, A.I, Meehan, E.J "Emulsion Polymerization. High Polymer", Series Vol. IX, Interscience Publishers Inc. New York 1965
- ⁶⁵ Połowiński S., "Chemia Fizyczna Polimerów", Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001
- ⁶⁶ Eliseeva V.I, Ivanchev S.S, Kuchanov S.I, Lebedev A.V, „Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry", Plenum Publishing Corporation, New York 1981
- ⁶⁷ Lijen C, Shi Y. L, Chorng S.C, Shuo C.W, "Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant SDS/NP(EO)40 and Its Role in Emulsion Polymerization", *Colloids and Surfaces A*, 122, 161, 1997
- ⁶⁸ Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., "Polymer Handbook", John Wiley and Sons 4th Edition, Inc., New York 1999
- ⁶⁹ Tang R., Yang W., Zha L., Fu S., "The Relationship of Reaction Temperature, Tg and Rich-Syndiotacticity of Poly(alkyl methacrylate)s in Modified Microemulsion Polymerization", *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 45, 345, 2008
- ⁷⁰ Turro Nicholas J., Pierola Ines F., Chung Chao-Jen, "Stereochemistry of Photoinitiated Emulsion Polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 21, 1085, 1983.
- ⁷¹ Pichot C., Llauro M. F., Pham Q.T., "Microstructure of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate Copolymers Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy: Influence of Emulsion Polymerization Process", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 19, 2619, 1981
- ⁷² Zhang X., Xie H. Su, D., Chen H., "Microstructural Characterization of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate Gradient Latex Particles by Nuclear Magnetic Resonance", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 17, 428, 2012.
- ⁷³ Hale Berber Yamak, "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", Chapter 2 w *Polymer Science*, Faris Yılmaz, Publisher: InTech, 2013

- ⁷⁴ Winnik M.A, "The Formation and Properties of Latex Films", In: Lovell P.A, ElAasser M.S editors, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, 468-470, Wiley, England 1997
- ⁷⁵ Bortel E., "Wprowadzenie do Chemii Polimerów", Skrypty Uczelniane - Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1994.
- ⁷⁶ Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B., "Polymer Synthesis: Theory and Practice, Fundamentals, Methods, Experiments", Fourth Edition, Springer Berlin Heidelberg New York, 2001
- ⁷⁷ Randall, J. C., "Polymer sequence determination carbon-13 NMR method", Academic Press: New York, 1977
- ⁷⁸ Johnson, L. F.; Heatley, F.; Bovey, F. A. "Polymer Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. XIX. Carbon-13 Resonance Observations of Stereochemical Configuration", *Macromolecules*, 3, 175, 1970
- ⁷⁹ Inoue, Y.; Nishioka, A.; Chujo, R., "¹³C-¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Poly (methyl methacrylate)", *Polymer J.*, 4, 535, 1971
- ⁸⁰ Moustafa A. B., Badran A. S., Ebdon J. R., Hunt B. J., "Structure and polydispersity of some poly (methyl methacrylates) prepared by different methods", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 2903, 1982
- ⁸¹ Peat, I. R.; Reynolds, W. F., "Application of ¹³C magnetic resonance spectroscopy to the determination of the tacticity of stereoregular poly(methyl methacrylate)", *Tetrahedron Lett.*, 14, 1359, 1972
- ⁸² Ferguson R., Ovenall D., "High Resolution NMR Analysis of the Stereochemistry of Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, 20, 1245, 1987
- ⁸³ Matlengiewicz M. "Heptad distribution of the syndiotactic poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Analisis*, 24, 60, 1996
- ⁸⁴ Brar A.S., Gurmeet S., Shankar R. "Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR", *J. Mol. Struct.*, 703, 69, 2004
- ⁸⁵ Varshney S. K., Gao Z., Zhong X. F., Eisenberg A., "Effect of Lithium Chloride on the "Living" Polymerization of tert-Butyl Methacrylate and Polymer Microstructure Using Monofunctional Initiators", *Macromolecules*, 27, 1076, 1994
- ⁸⁶ Momose H., Hattori K., Hirano T., Ute K., "Multivariate analysis of ¹³C NMR spectra of methacrylate copolymers and homopolymer blends", *Polymer*, 50, 3819, 2009

- ⁸⁷ Brar A. S., Sukhdeep Kaur, Microstructure Determination of Methyl Methacrylate and *n*-Butyl Acrylate Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization with Two-Dimensional NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43, 1100, 2005
- ⁸⁸ De la Fuente J.L., Fernandez-Garcia M., Fernandez-Sanz M., Madruga E.L. "Sequence Distribution and Stereoregularity of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate Statistical Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, 34, 5833, 2001
- ⁸⁹ Bujak P., Henzel N., Matlengiewicz M. "Microstructure Study of Methyl Methacrylate/*n*-Butyl Acrylate Copolymer by ¹³C NMR Spectroscopy"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 13, 149, 2008)
- ⁹⁰ Madruga E.L., Martinez G., Sanchez-Chaves M., "Monomer reactivity ratios and microstructural analysis of 2-hydroxyethyl methacrylate-*t*-butyl acrylate copolymers", *Polymer*, 41, 6021, 2000
- ⁹¹ Dhal P.K., Babu G.N., Nanda R.K. "Microstructure Elucidation of Glycidyl Methacrylate-Alkyl Acrylate Copolymers by ¹³C NMR Spectroscopy"; *Macromolecules*, 17, 1131, 1984
- ⁹² Brosse J. B., Gautier J. M., Lenain. J. C., Synthese par voie radicalaire de polymeres a extremités hydroxylees. *Makromol. Chem.* 184: 1379, 1983
- ⁹³ Brar A.S., G. Singh, R. Shankar, "Structural investigations of poly (methyl methacrylate) by two-dimensional NMR", *Journal of Molecular Structure*, 703, 69, 2004
- ⁹⁴ Ydens I., Degee P., Haddleton D.M., Dubois P., "Reactivity ratios in conventional and nickel-mediated radical copolymerization of methyl methacrylate and functionalized methacrylate monomers", *Eur. Polym. J.*, 41, 2255, 2005
- ⁹⁵ Odian, G., "Principles of Polymerization", 4th ed., John Wiley & Sons, 471, Hoboken, 2004.
- ⁹⁶ Jaacks, V., "A novel method of determination of reactivity ratios in binary and ternary copolymerizations." *Makromol. Chem.*, 161, 161, 1972
- ⁹⁷ Bevington J. C., Harris D. O., "Reactivities of acrylates and methacrylates", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 5, 799, 1967

- ⁹⁸ Aerdt A. M., German A. L., Van der Velden G. P. M., "Determination of the reactivity ratios, sequence distribution and stereoregularity of butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers by means of proton and carbon-13 NMR", *Magn. Reson. Chem.*, 32, S80, 1994
- ⁹⁹ San Roman J., Valero M., "Quantitative evaluation of sequence distribution and stereoregularity in ethyl acrylate-methyl methacrylate copolymers by ¹³C NMR Spectroscopy", *Polymer*, 31, 1216, 1990
- ¹⁰⁰ Quinting, G. R.; Cai, R. "High-resolution NMR analysis of the tacticity of poly (*n*-butyl methacrylate)", *Macromolecules*, 27, 6301, 1994
- ¹⁰¹ Arora P., Jain R., Mathur K., Sharma A., Gupta A., "Synthesis Of Polymethyl Methacrylate (PMMA) By Batch Emulsion Polymerization", *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, 4(8), 152, 2010
- ¹⁰² Ruiting T., Wuli Y., Liusheng Z., Shoukuan F., The Relationship of Reaction Temperature, T_g and Rich-Syndiotacticity of Poly(alkyl methacrylate)s in Modified Microemulsion Polymerization, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 45, 345, 2008.